

明 細 書

共役ジエン系ゴム組成物、その製造方法およびゴム架橋物

技術分野

- [0001] 本発明は、共役ジエン系ゴム組成物、その製造方法およびゴム架橋物に関する。より詳しくは、シリカを配合したときに加工性に優れた未架橋ゴム組成物が得られ、さらに、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れるゴム架橋物を与え得る共役ジエン系ゴム組成物、およびその製造方法、ならびにそれを架橋してなるゴム架橋物に関する。

背景技術

- [0002] 近年、環境問題や資源問題から、自動車用のタイヤにも低燃費性が強く求められており、さらに安全性の面からはすぐれたウェットグリップ性、耐久性の面からはすぐれた耐摩耗性が求められている。
- シリカを配合したゴム組成物は、通常使用されるカーボンブラックを配合したゴム組成物に比べ低発熱性に優れるので、これを用いることにより低燃費のタイヤが製造できる。
- [0003] しかし、通常使用されるゴムにシリカを配合しても、シリカとの親和性に劣るため、得られる未架橋ゴム組成物は加工性が劣り、低発熱性や耐摩耗性が不十分となるので、シランカップリング剤を併用することが多い。しかしながら、シランカップリング剤を併用しても、カーボンブラック配合ゴム組成物に比べ、耐摩耗性が不十分である場合があり、さらに、シランカップリング剤は高価であり、配合量が多いとコストが高くなる問題がある。
- そこで、ゴム重合体を変性して、シリカとの親和性を向上させる検討がされている。
- [0004] 例えば、ジエン系ゴム重合体を有機リチウム化合物でリチウム化した後、ケイ素含有化合物を反応させて得られたゴム状重合体のシリカ配合ゴム組成物が提案され(特許文献1参照)、また、シラノール基を含有するジエン系重合体と表面にシリカが固定されている特殊なカーボンブラックとからなるゴム組成物が提案されている(特許文献2参照)。

上記のようなゴム組成物は、低発熱性は改善されるものの、未架橋のシリカ配合ゴム組成物は加工性に劣り、また、その架橋物はウェットグリップ性と耐摩耗性のバランスに劣る場合があった。

[0005] さらに、アルカリ金属重合開始剤を用い、重合して得られるアルカリ金属活性末端を有するジエン系重合体に特定の官能基を有するポリオルガノシロキサンを、アルカリ金属重合開始剤1モルに対して、該ポリオルガノシロキサンが0.1〜2モルの量で、反応させて得られるポリオルガノシロキサン変性ジエン系重合体のシリカ配合ゴム組成物が提案されている(特許文献3参照)。

さらに、アルカリ金属重合開始剤を用い、重合して得られるアルカリ金属活性末端を有するジエン系重合体に多面体構造を有するシルセスキオキサン化合物を、アルカリ金属重合開始剤1モルに対して、該シルセスキオキサン化合物が0.1〜1.5モルの量で反応させて得られるシルセスキオキサン変性ジエン系重合体を含有するゴム組成物が提案されている(特許文献4参照)。

[0006] しかしながら、上記のようなポリオルガノシロキサン変性ジエン系重合体およびシルセスキオキサン変性ジエン系重合体は、低発熱性とウェットグリップ性のバランスに優れているものの、未架橋のシリカ配合ゴム組成物は加工性に劣り、また、その架橋物は耐摩耗性に劣る場合があった。

さらに、帯電防止性、耐摩耗性、タイヤとしての操縦安定性などを付与するために、シリカに加えてカーボンブラックを充填して用いる場合、低発熱性とウェットグリップ性のバランスが期待するほど向上しないという問題があった。

[0007] 特許文献1:特開平10-7702号公報

特許文献2:特開平10-316800号公報

特許文献3:特開平9-110904号公報

特許文献4:特開2002-80534号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記のような背景技術に鑑み、本発明の目的は、シリカを配合したときに加工性に優れた未架橋ゴム組成物が得られ、低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および

引張強度に優れる架橋物を与え得る共役ジエン系ゴム組成物、およびその製造方法、ならびにゴム架橋物を提供することにある。

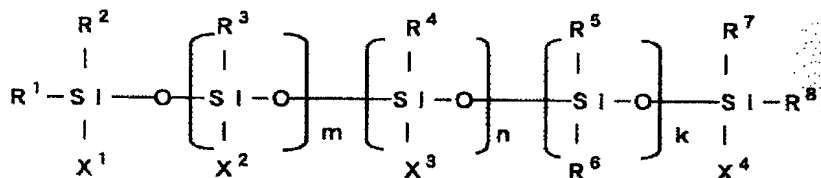
課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意努力した結果、少なくとも3以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有している分岐状共役ジエン系ゴムと、分子内に特定の官能基を有する化合物を反応せしめた共役ジエン系ゴムとを特定量含む共役ジエン系ゴム組成物にシリカを配合すると、加工性に優れた未架橋ゴム組成物が得られ、その架橋物は低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度に優れることを見出し、この知見に基づき、本発明を完成するに至った。

[0010] かくして、本発明によれば、少なくとも3以上の共役ジエン系重合体鎖が下記一般式(1)、(2)、(3)で表されるポリオルガノシロキサンの中から選ばれる少なくとも一種を介して結合された構造を有している重量平均分子量が1,000〜3,000,000の共役ジエン系ゴム(A)5〜95重量%、および、分子内に>C=O基、>C=S基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシル基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物と反応した重量平均分子量が1,000〜3,000,000の共役ジエン系ゴム(B)95〜5重量%を含んでなる共役ジエン系ゴム組成物が提供される。

一般式(1):

[0011] [化1]

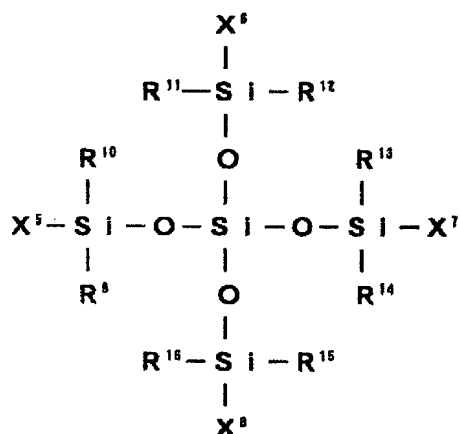


[0012] (一般式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、炭素数1〜6のアルキル基または炭素数6〜12のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違してもよい。 X^1 および X^4 は、(i)その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって

、残部が該官能基から導かれる基または単結合であるか、または、(ii) 炭素数1～6のアルキル基もしくは炭素数6～12のアリール基であり、 X^1 および X^4 は互いに同一であっても相違してもよい。 X^2 は、その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が、該官能基から導かれる基もしくは単結合である。 X^3 は、2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基であり、 X^3 の一部は2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基から導かれる基であってもよい。 m は3～200の整数、 n は0～200の整数、 k は0～200の整数である。)

一般式(2)：

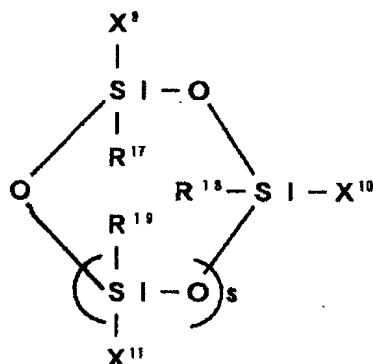
[0013] [化2]



[0014] (一般式(2)において、 $R^9 \sim R^{16}$ は、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違してもよい。 $X^5 \sim X^8$ は、その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が該官能基から導かれる基または単結合である。)

一般式(3)：

[0015] [化3]



[0016] (一般式(3)において、 R^{17} — R^{19} は、炭素数1—6のアルキル基または炭素数6—12のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違してもよい。 X^9 — X^{11} は、その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が該官能基から導かれる基または単結合である。 s は1—18の整数である。)
(以下、一般式(1)、(2)および(3)において、 X^1 — X^{11} が、上記のように定義されるポリオルガノシロキサンを「反応後のポリオルガノシロキサン」ということがある)

[0017] さらに、本発明によれば、上記共役ジエン系ゴム組成物の製造方法、すなわち、下記(I)および(II)の製造方法が提供される。

製造方法(I)： 不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、重合に使用した有機活性金属1モル当たり、0.001モルを超え、0.1モル未満の量の、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を有する前記一般式(1)、(2)、(3)で表されるポリオルガノシロキサンの中から選ばれる少なくとも一種を反応させた重量平均分子量が1,000—3,000,000の共役ジエン系ゴム(A)の重合体溶液と、分子内に $>C=O$ 基、 $>C=S$ 基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシル基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物と反応した重量平均分子量が1,000—3,000,000の共役ジエン系ゴム(B)の重合体溶液と

を混合し、次いで、混合液から溶媒を分離してゴムを回収することを特徴とする上記共役ジエン系ゴム組成物の製造方法。

[0018] ただし、一般式(1)において、 X^1 および X^4 は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であるか、または、炭素数1〜6のアルキル基もしくは炭素数6〜12のアリール基であり、 X^2 は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であり、 X^3 は、2〜20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基である。一般式(2)において、 X^5 〜 X^8 は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基である。一般式(3)において、 X^9 〜 X^{11} は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基である。(以下、一般式(1)、(2)および(3)において、 X^1 〜 X^{11} が、このように定義されるポリオルガノシロキサンを「反応前のポリオルガノシロキサン」ということがある)

[0019] 製造方法(II)：不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖の5〜95%に、分子内に $>C=O$ 基、 $>C=S$ 基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシル基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物を反応せしめ、次いで、残部の活性共役ジエン系重合体鎖の10〜100重量%に、残部の有機活性金属1モル当たり、0.001モルを超え、0.1モル未満の量の、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を有する前記一般式(1)、(2)、(3)で表されるポリオルガノシロキサン(反応前のポリオルガノシロキサン)の中から選ばれる少なくとも一種を反応させることを特徴とする上記共役ジエン系ゴム組成物の製造方法。

[0020] さらに、本発明によれば、前記共役ジエン系ゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物が提供される。

発明の効果

[0021] 少なくとも3以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有している分岐状共役ジエン系ゴムと、分子内に特定の官能基を導入せしめた共役ジエン系ゴムとを含む本発明の共役ジエン系ゴム組成物は、シリカを配合

したときに優れた加工性を示し、そのゴム架橋物は低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度に優れる。

発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下、本発明について詳細に説明する。

共役ジエン系ゴム(A)

本発明の共役ジエン系ゴム組成物に含まれる共役ジエン系ゴム(A)は、少なくとも3以上の共役ジエン系重合体鎖が前記一般式(1)、(2)、(3)で表されるポリオルガノシロキサン(反応後のポリオルガノシロキサン)の中から選ばれる少なくとも一種を介して結合された構造を有している重量平均分子量が1,000〜3,000,000の共役ジエン系ゴムである。

[0023] 共役ジエン系ゴムを構成する重合体鎖は、共役ジエン単量体の単独重合体鎖または共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との共重合体鎖であることが好ましく、共役ジエン単量体単位50〜100重量%および芳香族ビニル単量体単位50〜0重量%からなるものがより好ましい。

強度特性に優れる点で、前記の共役ジエン系重合体鎖は共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との共重合体鎖であることが特に好ましく、その組成は、共役ジエン単量体単位50〜95重量%、好ましくは55〜90重量%、より好ましくは60〜85重量%および芳香族ビニル単量体単位50〜5重量%、好ましくは45〜10重量%、より好ましくは40〜15重量%の範囲である。

[0024] 共役ジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位の結合様式は、例えば、ブロック状、テーパー状、ランダム状など種々の結合様式とすることができる。

結合様式がテーパー状、ランダム状の共役ジエン系ゴムを用いる場合、共役ジエン単量体と共重合した芳香族ビニル単量体の連鎖分布については特に制限はされないが、芳香族ビニル単量体の全連鎖中における芳香族ビニル単量体の単連鎖が、好ましくは40〜100重量%、より好ましくは60〜90重量%であると、低発熱性に優れる架橋物が得られる。また、芳香族ビニル単量体単位が8個以上連なっている長連鎖の含有量は、好ましくは10重量%以下、より好ましくは3重量%以下である。

[0025] 共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量は、特に限定されず、通常、5〜95

量%、好ましくは20〜80重量%、より好ましくは30〜70重量%、特に好ましくは35〜65重量%である。ビニル結合含有量を比較的高くすると、より低発熱性とウェットグリップ性のバランスに優れる架橋物が得られる。また、ビニル結合量を比較的中位にすると、ウェットグリップ性と耐摩耗性のバランスに優れる架橋物が得られる。

[0026] 共役ジエン系ゴム(A)のガラス転移温度は、特に限定されず、通常、 -120°C 〜 20°C 、好ましくは -100°C 〜 -10°C 、より好ましくは、 -90°C 〜 20°C である。ガラス転移温度を比較的高くすると、低発熱性、引張強度及びウェットグリップ性に優れる架橋物が得られる。また、ガラス転移温度を比較的低くすると、低発熱性、引張強度及び耐摩耗性に優れる架橋物が得られる。

[0027] 共役ジエン単量体としては、例えば、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどが挙げられる。これらの中でも、1, 3-ブタジエンおよび2-メチル-1, 3-ブタジエンが好ましく、1, 3-ブタジエンが特に好ましい。これらは、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、5-tert-ブチル-2-メチルスチレン、4-tert-ブトキシスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン、ジメチルアミノエチルスチレンなどが挙げられる。これらの中でも、スチレンが好ましい。これらは、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0028] 前記の共役ジエン系重合体鎖は、本発明の効果を本質的に損なわない範囲で、共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位以外の、その他の単量体単位を含んでいてもよい。

その他の単量体としては、例えば、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレートなどのエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体;エチレン、プロピレン、イソブチレン、ビニルシクロヘキサンなどのオレフィン単量体;1, 4-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエンなどの非共役ジエン単量体;などが挙げられる。これらの単量体単位量は、10重量%以下が好ましく、5重

量%以下がより好ましい。

- [0029] 共役ジエン系ゴム(A)は、少なくとも3以上の上記共役ジエン系重合体鎖が前記一般式(1)、(2)、(3)で表される反応後のポリオルガノシロキサンの中から選ばれる少なくとも一種を介して結合された構造を有している。

一般式(1)において、 R^1-R^8 は、炭素数1-6のアルキル基または炭素数6-12のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違してもよい。 X^1 および X^4 は、(i) その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が該官能基から導かれる基または単結合であるか、または、(ii) 炭素数1-6のアルキル基もしくは炭素数6-12のアリール基であり、 X^1 および X^4 は同一であっても相違してもよい。 X^2 は、その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が、該官能基から導かれる基または単結合である。 X^3 は、2-20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基であり、 X^3 の一部は2-20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基から導かれる基であってもよい。 m は3-200の整数、 n は0-200の整数、 k は0-200の整数である。

- [0030] R^1-R^8 、 X^1 および X^4 を構成する炭素数1-6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数6-12のアリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基などが挙げられる。これらのアルキル基およびアリール基の中では、メチル基が特に好ましい。

X^1 、 X^2 および X^4 を構成する活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基としては、炭素数1-5のアルコキシ基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4-12の基が好ましい。

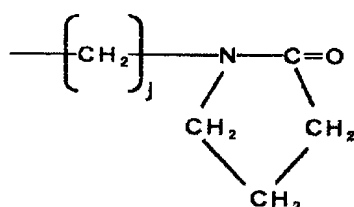
X^1 、 X^2 および X^4 において、「該官能基(活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基)から導かれる基」とは、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、該官能基を有するポリオルガノシロキサンを反応させた際に、それぞれ、重合体鎖末端に活性金属を有する共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサン中の該官能基とが反応して、共役ジエン系重合体鎖とポリオルガノシロキサンとの結合が生成した後の、これらの官能基の残基をいう。

[0031] 炭素数1～5のアルコキシル基としては、例えば、メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。なかでも、メキシ基が好ましい。

2-ピロリドニル基を有する炭化水素基としては、下記一般式(4)で表される基が好ましく挙げられる。

一般式(4)：

[0032] [化4]



式中、jは2～10の整数である。特にjが2であるものが好ましい。

[0033] エポキシ基を有する炭素数4～12の基は、下記一般式(5)で表される。

一般式(5)：



式中、Zは炭素数1～10のアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、Yはメチレン基、硫黄原子または酸素原子であり、Eはエポキシ基を有する炭素数2～10の炭化水素基である。これらの中でも、Yが酸素原子であるものが好ましく、Yが酸素原子、かつ、Eがグリシジル基であるものがより好ましく、Zが炭素数3のアルキレン基、Yが酸素原子、かつ、Eがグリシジル基であるものが特に好ましい。

[0034] 一般式(1)において、 X^1 および/または X^4 の一部が炭素数1～5のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4～12の基から選ばれる基であるときは、その残部は、該官能基から導かれる基または単結合である。 X^2 は、その一部が炭素数1～5のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4～12の基から選ばれる基であって、残部は、該官能基から導かれる基または単結合である。

[0035] 一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサン反応前のものにおいて、 X^1 、 X^2 およ

び X^4 の少なくとも一部が炭素数1～5のアルコキシル基の場合、活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させると、珪素原子と該アルコキシル基の酸素原子との結合が開裂して、その珪素原子に共役ジエン系重合体鎖が直接結合して単結合を形成する。(すなわち、反応後の一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^1 、 X^2 および X^4 の一部は単結合である)

[0036] 一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンの反応前のものにおいて、 X^1 、 X^2 および X^4 の少なくとも一部が2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基の場合、活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させると、2-ピロリドニル基を構成するカルボニル基の炭素-酸素結合が開裂して、その炭素原子に共役ジエン系重合体鎖が直接結合した構造を形成する。

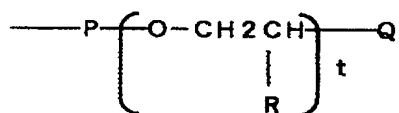
さらに、 X^1 、 X^2 および X^4 の少なくとも一部がエポキシ基を含有する炭素数4～12の基の場合、活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させると、エポキシ環を構成する酸素-炭素結合が開裂して、その炭素原子に共役ジエン系重合体鎖が結合した構造を形成する。

[0037] 一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^1 および X^4 としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基およびこれから誘導された基または炭素数1～6のアルキル基が好ましく、また、 X^2 としては、上記の中でも、エポキシ基を含有する炭素数4～12の基およびこれから誘導された基が好ましい。

一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、 X^3 、すなわち2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基としては、下記一般式(6)で表される基が好ましい。

一般式(6):

[0038] [化5]



[0039] 式中、 t は2～20の整数であり、 P は炭素数2～10のアルキレン基またはアルキルア

リーレン基であり、Rは水素原子またはメチル基であり、Qは炭素数1〜10のアルコキシル基またはアリーロキシ基である。Qの一部は単結合であってもよい。これらの中でもtが2〜8の範囲であり、Pが炭素数3のアルキレン基であり、Rが水素原子であり、かつQがメトキシ基であるものが好ましい。

また、一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンにおいて、mは3〜200、好ましくは20〜150、より好ましくは30〜120の整数である。この数が少ないと、共役ジエン系ゴムにシリカを配合した未架橋ゴム配合物の加工性が低下したり、耐摩耗性と低発熱性とのバランスに劣ったりする。この数が多いと、該当するポリオルガノシロキサンの製造が困難になると共に、ポリオルガノシロキサンの粘度が高くなりすぎて、取り扱い難くなる。

[0040] nは0〜200の整数、好ましくは0〜150の整数、より好ましくは0〜120の整数である。kは0〜200の整数、好ましくは0〜150の整数、より好ましくは0〜120の整数である。

m、nおよびkの合計数は、400以下であることが好ましく、300以下であることがより好ましく、250以下であることが特に好ましい。この合計数が多すぎると、ポリオルガノシロキサンの製造が困難になると共に、ポリオルガノシロキサンの粘度が高くなりすぎて、取り扱い困難となる。

[0041] 前記一般式(2)で表される反応後のポリオルガノシロキサンにおいて、 R^9-R^{16} は、炭素数1〜6のアルキル基または炭素数6〜12のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違してもよい。 X^5-X^8 は、その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が該官能基から導かれる基または単結合である。

[0042] 前記一般式(3)で表される反応後のポリオルガノシロキサンにおいて、 $R^{17}-R^{19}$ は、炭素数1〜6のアルキル基または炭素数6〜12のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違してもよい。 X^9-X^{11} は、その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が該官能基から導かれる基または単結合である。sは1〜18の整数である。

一般式(2)および一般式(3)で表される反応後のポリオルガノシロキサンにおいて

、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、ならびに、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基および該官能基から導かれる基は、一般式(1)で表される反応後のポリオルガノシロキサンについて説明したものと同様である。

- [0043] 共役ジエン系ゴム(A)を構成する分岐状共役ジエン系重合体としては、少なくとも4以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有しているものが好ましい。少なくとも4以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有する共役ジエン系ゴムが、共役ジエン系ゴム(A)の2～90重量%、特に5～80重量%を占めるものが好ましい。

分岐状共役ジエン系重合体として、少なくとも4以上の共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合された構造を有する重合体を含有する共役ジエン系ゴムは、組成物の製造時における凝固性、乾燥性を良好にし、さらには、シリカを配合したときに、より加工性に優れる未架橋ゴム組成物を与え、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性のバランスがより向上したゴム架橋物を与える。

- [0044] 共役ジエン系ゴム(A)の重量平均分子量は、1,000～3,000,000、好ましくは10,000～2,000,000、より好ましくは300,000～1,200,000の範囲で適宜選択される。分子量が高すぎると、シリカの配合が困難となったり、シリカを配合した未架橋ゴム組成物の加工性が低下したりする傾向がある。逆に、分子量が低すぎると低発熱性が低下したり、コスト増を招いたりする傾向がある。

特に、共役ジエン系ゴム(A)を固形ゴムとしてゴム組成物中に含有させる場合、共役ジエン系ゴム(A)の重量平均分子量は、通常、100,000～3,000,000、好ましくは150,000～2,000,000、より好ましくは200,000～1,500,000の範囲で選ばれる。また、共役ジエン系ゴム(A)を液状ゴムとして他の固形ゴムとともにゴム組成物中に含有させて、組成物の混練粘度、充填剤の分散性およびグリップ性を改良することも可能であり、その場合、共役ジエン系ゴム(A)の重量平均分子量は、通常、3,000～100,000、好ましくは10,000～80,000、より好ましくは30,000～70,000の範囲で選ばれる。

- [0045] 本発明の共役ジエン系ゴム組成物中に含まれる共役ジエン系ゴム(A)の量は、共

役ジエン系ゴム組成物全量の5〜95重量%、好ましくは7〜80重量%、より好ましくは10〜75重量%である。共役ジエン系ゴム(A)の含有量が少ないと、これにシリカを配合して得られる未架橋ゴム組成物は加工性に劣り、また得られるゴム架橋物の低発熱性が十分でなく、その他の物性にも劣る。また、共役ジエン系重合体(A)を多量に含む共役ジエン系ゴム組成物は、通常、製造するのが困難である。

[0046] 共役ジエン系ゴム(B)

本発明の共役ジエン系ゴム組成物に含まれる共役ジエン系ゴム(B)は、分子内に $>C=O$ 基、 $>C=S$ 基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシル基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物と反応した重量平均分子量が1,000〜3,000,000の共役ジエン系ゴムである。共役ジエン系ゴム(B)には、2つの共役ジエン系重合体鎖が上記官能基を介して結合した構造を有する共役ジエン系ゴム、および共役ジエン系重合体鎖末端に上記官能基が結合した構造を有する共役ジエン系ゴムの少なくとも一種が含まれる。

[0047] 分子内に $>C=O$ 基を有する化合物の具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-フェニル-2-ピロリドン、N-メチル- ϵ -カプロラクタムなどのN-置換環状アミド類;1,3-ジメチルエチレン尿素、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノンなどのN-置換環状尿素類;4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどのN-置換アミノケトン類;およびジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート類などが挙げられる。

これらの中でも、N-置換環状アミド類、N-置換環状尿素類およびN-置換アミノケトン類が好ましい。具体的には、N-ビニル-2-ピロリドン、N-フェニル-2-ピロリドン、N-メチル- ϵ -カプロラクタム、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンが特に好ましい。

[0048] $>C=S$ 基を有する化合物の具体例としては、N, N, N', N', -テトラメチルチオ尿素などが挙げられる。

アミノ基を有する化合物の具体例としては、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドなどのN,N-ジ置換アミノアルキルメタクリルアミド化合物;および4-N,N-ジメチ

ルアミノベンズアルデヒドなどのN-置換アミノアルデヒド類が挙げられる。

イミノ基を有する化合物の具体例としては、ジシクロヘキシルカルボジイミドなどのN-置換カルボジイミド類；およびN-エチルエチリデンイミン、N-メチルベンジリデンイミンなどのシッフ塩基類などが挙げられる。

- [0049] エポキシ基を含む化合物の具体例としては、プロピレンオキサイド、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、エポキシ化ポリブタジエンなどが挙げられる。ピリジル基を有する化合物の具体例としては、4-ビニルピリジンなどのピリジル基を有するビニル化合物が挙げられる。

アルコキシ基を含む化合物の具体例としては、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイド、ビス(トリブトキシシリルプロピル)テトラサルファイド、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリフェノキシシランおよびテトラメトキシシランなどが挙げられる。

ハロゲンを含む化合物の具体例としては、四塩化錫、四塩化ケイ素、トリフェニルモノクロル錫、トリフェノキシクロロシラン、メチルトリフェノキシシランおよびジフェノキシジクロロシランが挙げられる。

- [0050] 共役ジエン系ゴム(B)を構成する共役ジエン系重合体鎖は、前述の共役ジエン系ゴム(A)を構成する共役ジエン系重合体鎖と同様に、共役ジエン単量体の単独重合体鎖または共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との共重合体鎖であることが好ましく、共役ジエン単量体単位50〜100重量%および芳香族ビニル単量体単位50〜0重量%からなるものであることがより好ましい。さらに、所望により、共役ジエン系重合体鎖は、共役ジエン単量体単位および芳香族ビニル単量体単位以外の、その他の単量体単位を含んでもよい。共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体およびその他の単量体の種類、量比などは、前述の共役ジエン系ゴム(A)を構成する共役ジエン系重合体鎖の場合と同様に選択することができる。

- [0051] 共役ジエン系ゴム(B)の重量平均分子量は、前述の共役ジエン系ゴム(A)と同様に、1,000〜3,000,000、好ましくは10,000〜2,000,000、より好ましくは300,000〜1,200,000の範囲で適宜選択される。分子量が高すぎると、シリカの配合が困難となったり、シリカを配合した未架橋ゴム組成物の加工性が低下したりする傾

向がある。逆に、分子量が低すぎると低発熱性が低下したり、コスト増を招いたりする傾向がある。

共役ジエン系ゴム(B)を固形ゴムとしてゴム組成物中に含有させる場合、共役ジエン系ゴム(B)の重量平均分子量は、通常、100,000〜3,000,000、好ましくは150,000〜2,000,000、より好ましくは200,000〜1,500,000の範囲で選ばれる。また、共役ジエン系ゴム(B)を液状ゴムとして他の固形ゴムとともにゴム組成物中に含有させて、組成物の混練粘度、充填剤の分散性およびグリップ性を改良することも可能であり、その場合、共役ジエン系ゴム(B)の重量平均分子量は、通常、3,000〜100,000、好ましくは10,000〜80,000、より好ましくは30,000〜70,000の範囲で選ばれる。

[0052] 共役ジエン系ゴム(B)の含有量は、共役ジエン系ゴム組成物全量の5〜95重量%、好ましくは7〜80重量%、より好ましくは10〜60重量%である。共役ジエン系ゴム(B)の含有量が少ないと、これにシリカを配合して得られる未架橋ゴム組成物は加工性に劣り、また得られるゴム架橋物の低発熱性が十分でなく、その他の物性にも劣る。逆に、共役ジエン系ゴム(B)の含有量が多いと得られる架橋物の低発熱性や耐摩耗性等が劣る。

[0053] 共役ジエン系ゴム(A)および共役ジエン系ゴム(B)の製造方法、ならびに共役ジエン系ゴム組成物の製造方法

共役ジエン系ゴム(A)は、不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を有する前記一般式(1)、(2)、(3)で表されるポリオルガノシロキサン(反応前のポリオルガノシロキサン)の中から選ばれる少なくとも一種を反応させることにより得られる。

共役ジエン系ゴム(B)は、不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、分子内に $>C=O$ 基、 $>C=S$ 基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、シリジル基、アルコキシル基、ハロゲ

ンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物を反応せしめることにより得られる。

- [0054] 本発明の共役ジエン系ゴム組成物は、それぞれ、上記のように別個に製造した共役ジエン系ゴム(A)と共役ジエン系ゴム(B)の両者を混合することによって調製することができる(共役ジエン系ゴム組成物の第1の製法)。

別法として、本発明の共役ジエン系ゴム組成物は、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、(i) 該重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を有する前記一般式(1)、(2)、(3)で表される反応前のポリオルガノシロキサン中から選ばれる少なくとも一種、または(ii) 分子内に $>C=O$ 基、 $>C=S$ 基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシル基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物のいずれか一方を反応せしめ、次いで、残部の未反応活性共役ジエン系重合体鎖に、他方を反応させることによって、共役ジエン系ゴム(A)と共役ジエン系ゴム(B)とを含む本発明の共役ジエン系ゴム組成物とすることができる(共役ジエン系ゴム組成物の第2の製法)。

- [0055] 共役ジエン系ゴム組成物の第2の製法において、使用するポリオルガノシロキサンが一般式(1)において $m/k=0.2$ 以上のもの、または一般式(2)もしくは(3)で表されるものである場合は、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、先ず、(ii) 分子内に $>C=O$ 基、 $>C=S$ 基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシル基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物を反応せしめ、次いで、(i) 該重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を有する前記一般式(1)、(2)、(3)で表されるポリオルガノシロキサン中から選ばれる少なくとも一種を反応させることが好ましい。この反応順序を逆にすると、ゴム架橋物の低発熱性および耐摩耗性の向上効果が十分でなくなる。

- [0056] 重合に使用する共役ジエン単量体または共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体の量は、最終的に得られる共役ジエン系ゴムの各単量体単位量が所望の値になるように適宜設定すればよい。

有機活性金属を用いて重合するに際し用いる不活性溶媒としては、溶液重合において、通常使用され、重合反応を阻害しないものであれば、特に制限されない。その

具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、2-ブテンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセンなどの脂環式炭化水素；およびベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素が挙げられる。不活性溶媒の使用量は、単量体濃度が、通常、1〜50重量%、好ましくは10〜40重量%となるような量である。

- [0057] 有機活性金属としては、有機アルカリ金属化合物、有機アルカリ土類金属化合物、有機遷移金属化合物などが挙げられる。中でも有機アルカリ金属化合物が好ましく使用され、その具体例としては、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウムなどの有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、1, 4-ジリチオブタン、1, 4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリリチオベンゼンなどの有機多価リチウム化合物；ナトリウムナフタレンなどの有機ナトリウム化合物；およびカリウムナフタレンなどの有機カリウム化合物が挙げられる。なかでも、有機リチウム化合物、特に有機モノリチウム化合物が好ましい。有機アルカリ金属化合物は、予め、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ピロリジンなどの第2級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミド化合物として使用してもよい。これらの有機活性金属は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

有機活性金属の使用量は、単量体混合物1, 000g当り、好ましくは1〜50ミリモル、より好ましくは2〜20ミリモルの範囲である。

- [0058] 重合に際して、共役ジエン単量体単位中のビニル結合量を所望の値とするために、極性化合物を添加することが好ましい。極性化合物としては、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミンなどの三級アミン；アルカリ金属アルコキッド；ホスフィン化合物などが挙げられる。なかでも、エーテル化合物、三級アミンが好ましく、三級アミンがより好ましく、テトラメチルエチレンジアミンが特に好ましい。極性化合物の使用量は、有機活性金属1モルに対して、好ましくは0. 01〜100モル、より好ましくは0. 3〜30モルの範囲である。極性化合物の使用によって、共役ジエン単量体単位中のビニル結合量の調節が容易となり、かつ触媒の失活による不具合も発生し難くなる。

[0059] 重合温度は、通常、 $-78-150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0-100^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $30-90^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

重合様式は、回分式、連続式などいずれの様式も採用できる。ビニル結合量を比較的高くする場合、回分式が有利であり、ビニル結合量を低位から中位とする場合には、連続式が有利である。

共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体とを共重合させる場合は、共役ジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位の結合のランダム性を向上させるため、重合系内の芳香族ビニル単量体と共役ジエン単量体の組成比における芳香族ビニル単量体の比率が特定範囲を維持するように、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との混合物を、重合反応系に連続的または断続的に供給して重合することが好ましい。

[0060] 共役ジエン系ゴム(A)の製造に際しては、上記のようにして得られた、末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、該末端の活性金属と反応しうる官能基を有するポリオルガノシロキサンを反応させる。

使用するポリオルガノシロキサンは、一般式(1)、(2)、(3)で表されるポリオルガノシロキサン(ただし、一般式(1)において、 X^1 および X^4 が、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であるか、または、炭素数1-6のアルキル基もしくは炭素数6-12のアリール基であり、 X^2 が、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であり、 X^3 が、2-20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基である。一般式(2)で表されるポリオルガノシロキサンにおいては、 X^5-X^8 は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基である。一般式(3)で表されるポリオルガノシロキサンにおいては、 X^9-X^{11} は活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基である。)の中から選ばれる少なくとも一種である。

[0061] 上記のポリオルガノシロキサンは、例えば、日本化学会編、第4版、実験化学講座、28巻およびその参考文献に記載されている方法により得ることができる。また、市販品を入手して使用することもできる。

ポリオルガノシロキサンの使用量は、重合に使用した有機活性金属1モル量に対し

て、0.001モルを超え、0.1モル未満、好ましくは0.005モルを超え、0.09モル未満、より好ましくは0.01モルを超え、0.08モル未満の範囲となる量である。この使用量が少なくても、多くても、分岐状共役ジエン系重合体が生成し難く、本発明の効果が得られない。

- [0062] ポリオルガノシロキサンは、重合系内に添加すると、重合で使用する不活性溶媒に溶解して、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属とポリオルガノシロキサンが均一に反応しやすくなるので好ましい。その溶液濃度は、1〜50重量%が好ましい。

活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させる時期は、重合反応がほぼ完結した時点が好ましく、重合反応がほぼ完結した後、活性共役ジエン系重合体鎖が副反応でゲル化したり、重合系中の不純物による連鎖移動反応を受けたりする前であることがより好ましい。

なお、活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させる前に、本発明の効果を阻害しない範囲で、アニオン重合において通常使用される重合停止剤、重合末端変性剤およびカップリング剤などを重合系内に添加して、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属の一部を不活性化してもよい。

- [0063] 活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させるときの条件は、反応温度が、通常、0〜100℃、好ましくは30〜90℃の範囲で、反応時間が、通常、1〜120分、好ましくは2〜60分の範囲である。

活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させた後、重合停止剤として、メタノール、イソプロパノールなどのアルコールまたは水を添加して反応を停止して重合溶液を得る。

なお、活性共役ジエン系重合体鎖にポリオルガノシロキサンを反応させた後においても、活性共役ジエン系重合体鎖が残存している場合、重合停止剤を添加する前に、所望により、アニオン重合において通常使用される、重合末端変性剤およびカップリング剤などを重合系内に添加して反応させてもよい。

- [0064] 共役ジエン系ゴム(B)は、上記共役ジエン系ゴム(A)の製造におけるポリオルガノシロキサンに変えて、分子内に>C=O基、>C=S基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシル基、ハロゲンからなる群より選ばれる官能基を有する化合物

を用いる他は、共役ジエン系ゴム(A)の製造と実質的に同様な方法により得られる。これらの官能基含有化合物は、それぞれ単独で、または二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0065] 不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、前記ポリオルガノシロキサンおよび活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる上記の官能基を有する化合物を順次反応させて、本発明の共役ジエン系ゴム組成物を製造する方法(前記第2の製造方法)において、用いるポリオルガノシロキサンの、重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基を比較的多く含む場合(すなわち、オルガノシロキサンが一般式(1)において $m/k=0.2$ 以上のもの、または一般式(2)もしくは(3)で表されるものである場合)は、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、先に、上記の官能基を有する化合物を反応せしめて共役ジエン系ゴム(B)を生成し、次いで、残部の活性共役ジエン系重合体鎖に、前記ポリオルガノシロキサンを反応させて共役ジエン系ゴム(A)を生成せしめることが好ましい。この工程順とは逆に、先に、ポリオルガノシロキサンを反応させて共役ジエン系ゴム(A)を生成せしめ、次いで、上記の官能基を有する化合物を反応せしめた場合には、所望量の共役ジエン系ゴム(B)を生成せしめるのが困難となり、低発熱性および耐摩耗性に優れたゴム架橋物を得難い。

[0066] 上記の官能基を有する化合物を反応せしめて共役ジエン系ゴム(B)を得るに際し、変性率(すなわち、活性末端を有する共役ジエン系重合体分子に対する上記官能基が導入された重合体分子の割合)は、好ましくは、反応前に存在する重合活性末端に対し5〜95モル%である。末端変性による変性率が大きいほど、一般的に、ウェットグリップ性、低発熱性が改善される。変性率は、GPCの示差屈折計で測定した示差屈折率(RI)に対する紫外可視分光光度計で測定した吸収強度(UV)の割合(UV/RI)を求め、予め作成した検量線によって決定することができる。

共役ジエン系ゴム(B)は、上記の官能基を有する化合物で変性される際に、その一部または全部がカップリングする場合がある。その場合のカップリング率は、カップリ

ング反応の前後にGPCにより示差屈折計で測定したピークについて、カップリング反応前のピークと同一位置のカップリング反応後のピークの面積と、それよりも高分子量のカップリング反応後のピークの面積との比率から求めることができる。

- [0067] 共役ジエン系ゴム(A)および／または共役ジエン系ゴム(B)を生成せしめた後、所望により、フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤などの老化防止剤、クラム化剤、スケール防止剤などを重合溶液に添加した後、直接乾燥やスチームストリッピングにより重合溶液から重合溶媒を分離して、目的のゴムを回収する。なお、重合溶液から重合溶媒を分離する前に、重合溶液に伸展油を混合し、油展ゴムとして回収することもできる。

伸展油としては、後述するプロセス油などを使用することができ、その使用量は、共役ジエン系ゴム(A)および／または共役ジエン系ゴム(B)の総量100重量部に対して、通常5〜100重量部、好ましくは10〜60重量部、より好ましくは20〜50重量部である。

[0068] 共役ジエン系ゴム組成物

本発明の共役ジエン系ゴム組成物は、共役ジエン系ゴム(A) 5〜95重量%および共役ジエン系ゴム(B) 95〜5重量%を含有してなる。

共役ジエン系ゴム(A)と共役ジエン系ゴム(B)との割合(A)/(B)(重量比)は、通常、5/95〜95/5、好ましくは7/93〜93/7、より好ましくは10/90〜85/15の範囲で選ばれる。この範囲を外れると、目的とする低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度に優れる架橋物が得難くなる。特に、シリカとカーボンブラックを併用したときの低発熱性向上効果が乏しくなる。

- [0069] 共役ジエン系ゴム(A)および共役ジエン系ゴム(B)を製造するに際し、一般に、共役ジエン系ゴム(A)および共役ジエン系ゴム(B)の他に、2つの共役ジエン系重合体鎖がポリオルガノシロキサンを介して結合したカップリング体、共役ジエン系重合体鎖末端に1つのポリオルガノシロキサンが結合したポリオルガノシロキサン変性共役ジエン系重合体、ポリオルガノシロキサンが結合していない共役ジエン系重合体、アニオン重合において通常使用される重合末端変性剤で変性された変性共役ジエン系重合体、およびアニオン重合において通常使用されるカップリング剤でカップリングされ

たカップリング体などが生成するが、本発明の共役ジエン系ゴム組成物には、これらの共役ジエン系重合体が含まれてもよい。

[0070] さらに、本発明の共役ジエン系ゴム組成物には、ガラス転移温度が -120°C ～ 200°C であり、かつ、重量平均分子量が $1,000$ ～ $3,000,000$ である重合体を配合することができる。

配合する重合体は、重量平均分子量が上記範囲、好ましくは $300,000$ ～ $2,000,000$ 、より好ましくは $100,000$ ～ $1,200,000$ である樹脂状重合体およびゴム状重合体、好ましくはゴム状重合体の中から選ばれる。ゴム状重合体は、共役ジエン系重合体であってもよく、その場合、ガラス転移温度が、通常 -110°C ～ 100°C 、好ましくは -110°C ～ -10°C 、より好ましくは -110°C ～ -25°C のものが選ばれる。ガラス転移温度が高すぎるとゴム架橋物の低発熱性および耐摩耗性が十分でないことがある。

[0071] 配合するゴム状重合体の具体例としては、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、乳化重合スチレンーブタジエン共重合ゴム、溶液重合スチレンーブタジエン共重合ゴム(例えば、結合スチレン量が 5 ～ 50 重量%で、 $1,3$ -ブタジエン単位中の $1,2$ -結合含有量が 10 ～ 80 重量%の範囲にあるもの)、 $1,3$ -ブタジエン単位中のトランス結合含有量が 70 ～ 95 重量%である高トランス含有量のスチレンーブタジエン共重合ゴムまたはポリブタジエンゴム、低シス結合含有量のポリブタジエンゴム、高シス結合含有量のポリブタジエンゴム、スチレンーイソプレン共重合ゴム、ブタジエンーイソプレン共重合ゴム、スチレンーイソプレンーブタジエン共重合ゴム、スチレンーアクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、エチレンープロピレンゴム、ウレタンゴムなどが挙げられる。なかでも、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレンーブタジエン共重合ゴムが好ましく用いられる。これらのゴム状重合体は、それぞれ単独で、または 2 種以上を組み合わせて使用することができる。

[0072] これら重合体の配合量は、共役ジエン系ゴム(A)と共役ジエン系ゴム(B)との合計 100 重量部に対し、通常 900 重量部以下、好ましくは 700 重量部以下、より好ましく

は500重量部以下である。重合体の配合量が多すぎると、未架橋組成物の加工性、ゴム架橋物の低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れる架橋物が得難くなる。

- [0073] 本発明のゴム組成物は、シリカおよびカーボンブラックの中から選ばれる少なくとも一種の充填剤を含むことが好ましい。特に、充填剤として、シリカ、またはシリカとカーボンブラックの両者を含むことが好ましい。

シリカとしては、例えば、乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、コロイダルシリカなどが挙げられる。これらの中でも、含水ケイ酸を主成分とする湿式法ホワイトカーボンが好ましい。また、カーボンブラック表面にシリカを担持させたカーボン-シリカ デュアル・フェイズ・フィラーを用いてもよい。これらのシリカは、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。シリカの窒素吸着比表面積(AS TM D3037-81に準じBET法で測定される。)は、好ましくは $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $100\sim 220\text{m}^2/\text{g}$ である。この範囲であると、より耐摩耗性および低発熱性に優れる。

- [0074] シリカを配合した場合、さらにシランカップリング剤を配合することにより低発熱性および耐摩耗性をさらに改善できる。

シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、3-オクタチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィド、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)テトラスルフィド、 γ -トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、 γ -トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィドなどを挙げることができる。なかでも、一分子中に含有される硫黄原子が4個以下のスルフィド類が、混練時のスコーチが防止できて好ましい。これらのシランカップリング剤は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせる使用することができる。

シランカップリング剤の配合量は、シリカ100重量部に対して、好ましくは0.1~30重量部、より好ましくは1~15重量部である。

- [0075] カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラッ

ク、チャンネルブラック、グラファイト、グラファイト繊維、フラーレンなどが挙げられる。これらの中でも、ファーネスブラックが好ましく、その具体例としては、SAF、ISAF、I SAF-HS、ISAF-LS、IISAF-HS、HAF、HAF-HS、HAF-LS、FEFなどが挙げられる。これらのカーボンブラックは、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

- [0076] カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N_2 SA)は、好ましくは $5\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $80\sim 130\text{m}^2/\text{g}$ であり、ジブチルフタレート(DBP)吸着量は、好ましくは $5\sim 300\text{ml}/100\text{g}$ 、より好ましくは $80\sim 160\text{ml}/100\text{g}$ である。この範囲であると機械的特性および耐摩耗性に優れる。

さらに、カーボンブラックとして、特開平5-230290号公報に開示されているセチルトリメチルアンモニウムブロマイド(CTAB)の吸着比表面積が $110\sim 170\text{m}^2/\text{g}$ であり、165MPaの圧力で4回繰り返し圧縮を加えた後のDBP(24M4DBP)吸油量が $110\sim 130\text{ml}/100\text{g}$ であるハイスラクチャーカーボンブラックを用いると、耐摩耗性がさらに改善される。

- [0077] 充填剤の配合量は、全ゴム100重量部に対して、好ましくは $5\sim 150$ 重量部、より好ましくは $20\sim 120$ 重量部、特に好ましくは $40\sim 100$ 重量部である。充填剤の配合量が少なすぎると補強性改善効果が乏しく、ゴム架橋物は耐摩耗性が十分でない。逆に、多すぎると未架橋ゴム組成物の加工性およびゴム架橋物の低発熱性が十分でない。

充填剤は、固形ゴムに対し乾式混練法により充填してもよく、または、湿式混練法、すなわち重合体溶液にそれぞれの充填剤を配合し、凝固・乾燥させてもよい。

一つの好ましい方法においては、共役ジエン系ゴム(A)100重量部あたりシリカを $0\sim 150$ 重量部充填したゴム組成物と、共役ジエン系ゴム(B)100重量部あたりカーボンブラックを $0\sim 150$ 重量部充填したゴム組成物とを混合する。

- [0078] 本発明のゴム組成物には、上記成分以外に、常法に従って、架橋剤、架橋促進剤、架橋活性化剤、老化防止剤、活性剤、プロセス油、可塑剤、滑剤、他の充填剤などの配合剤をそれぞれ必要量配合できる。

架橋剤としては、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散性硫黄な

どの硫黄;一塩化硫黄、二塩化硫黄などのハロゲン化硫黄;ジクミルパーオキシド、ジターシャリブチルパーオキシドなどの有機過酸化物;p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシムなどのキノンジオキシム;トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、4, 4'-メチレンビス-o-クロロアニリンなどの有機多価アミン化合物;メチロール基をもったアルキルフェノール樹脂;などが挙げられ、これらの中でも、硫黄が好ましく、粉末硫黄がより好ましい。これらの架橋剤は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ用いられる。

架橋剤の配合量は、全ゴム100重量部に対して、好ましくは0. 1〜15重量部、より好ましくは0. 5〜5重量部である。

[0079] 架橋促進剤としては、例えば、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N, N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系架橋促進剤;ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジンなどのグアニジン系架橋促進剤;ジエチルチオウレアなどのチオウレア系架橋促進剤;2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩などのチアゾール系架橋促進剤;テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系架橋促進剤;ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛などのジチオカルバミン酸系架橋促進剤;イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブチルキサントゲン酸亜鉛などのキサントゲン酸系架橋促進剤;などの架橋促進剤が挙げられる。なかでも、スルフェンアミド系架橋促進剤を含むものが特に好ましい。これらの架橋促進剤は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ用いられる。

架橋促進剤の配合量は、全ゴム100重量部に対して、好ましくは0. 1〜15重量部、より好ましくは0. 5〜5重量部である。

[0080] 架橋活性化剤としては、例えば、ステアリン酸などの高級脂肪酸や酸化亜鉛などを用いることができる。酸化亜鉛は、表面活性の高い粒度5 μ m以下のものが好ましく、

例えば、粒度が0.05〜0.2 μm の活性亜鉛華や0.3〜1 μm の亜鉛華などが用いられる。また、酸化亜鉛としては、アミン系の分散剤や湿潤剤で表面処理したものなどを用いることができる。

架橋活性化剤の配合量は適宜選択されるが、全ゴム100重量部に対して、高級脂肪酸は、好ましくは0.05〜15重量部、より好ましくは0.5〜5重量部であり、また酸化亜鉛は、好ましくは0.05〜10重量部、より好ましくは0.5〜3重量部である。

[0081] プロセス油としては、ゴム工業において通常使用されるものが使用でき、パラフィン系、芳香族系、ナフテン系の石油系軟化剤、植物系軟化剤、脂肪酸などが挙げられる。石油系軟化剤の場合には、多環芳香族の含有量が3%未満のものが好ましい。この含有量は、IP346の方法(英国のTHE INSTITUTE PETROLEUMの検査方法)により測定される。その他の配合剤としては、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シリコンオイルなどの活性剤;炭酸カルシウム、タルク、クレー、水酸化アルミニウム、コーンスターチなどの充填剤;石油樹脂、クマロン樹脂などの粘着付与剤;ワックスなどが挙げられる。

[0082] 本発明の共役ジエン系ゴム組成物は、常法に従って各成分を混練することにより得ることができる。例えば、架橋剤と架橋促進剤を除く配合剤とゴムを混練後、その混練物に架橋剤と架橋促進剤を混合してゴム組成物を得ることができる。

架橋剤と架橋促進剤を除く配合剤とゴムの混練温度は、好ましくは80〜200℃、より好ましくは120〜180℃であり、その混練時間は、好ましくは30秒〜30分である。架橋剤と架橋促進剤の混合は、通常100℃以下、好ましくは80℃以下まで冷却後に行われる。

[0083] 本発明の共役ジエン系ゴム組成物は、通常、架橋させて使用される。架橋方法は、特に限定されず、架橋物の形状、大きさなどに応じて適宜選択すればよい。金型中に架橋剤を配合したゴム組成物を充填して加熱することにより成形と同時に架橋してもよく、架橋剤を配合したゴム組成物を予め成形した後、それを加熱して架橋してもよい。架橋温度は、好ましくは120〜200℃、より好ましくは140〜180℃であり、架橋時間は、通常、1〜120分程度である。

[0084] 本発明の共役ジエン系ゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物は、低発熱性、ウェッ

トグリップ性および耐摩耗性に優れるので、その特性を生かす各種用途、例えばトレッド、カーカス、サイドウォール、インナーライナー、ビード部などのタイヤ各部位への利用;またはホース、窓枠、ベルト、靴底、防振ゴム、自動車部品などのゴム製品への利用;さらには耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂などの樹脂強化ゴムとして利用できる。特に低燃費タイヤのトレッド用材料として好適である。

実施例

- [0085] 以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。なお、実施例および比較例における部および%は、特に断りのない限り、重量基準である。

各種の物性の測定は、下記の方法に従って行った。

(1) 共役ジエン系ゴムの結合スチレン単位量と1, 3-ブタジエン単位中のビニル結合単位含量は、 $^1\text{H-NMR}$ で測定した。

- [0086] (2) 分岐状共役ジエン系重合体の含有量は、ポリオルガノシロキサンと反応させる前の共役ジエン系重合体と最終的に得られた共役ジエン系ゴムとを、以下の条件で、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定した。

測定器 : HLC-8020 (東ソー社製)

カラム : GMH-HR-H (東ソー社製) 二本を直列に連結したカラムを用いた。

検出器 : 示差屈折計 RI-8020 (東ソー社製)

溶離液 : テトラヒドロフラン

カラム温度: 40°C

- [0087] 得られた分析チャートから、最終的に得られた共役ジエン系ゴムの全量に対する、ポリオルガノシロキサンと反応させる前の共役ジエン系重合体の分子量ピークの3倍および4倍以上の分子量を有する重合体分子の重量分率を求め、それぞれ、3分岐の重合体量、4分岐以上の重合体量として示す。また、3分岐の重合体量と4分岐以上の重合体量の合計量を、3分岐以上の重合体量として示す。

(3-1) 共役ジエン系重合体の重量平均分子量は、上記と同様の条件で、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定した。

(3-2) ムーニー粘度 (ML_{1+4} , 100°C) は、JIS K6300 に準じて測定した。

[0088] (4) 未加硫ゴム組成物の加工性は、以下のように評価した。

(4-1) バンバリー混練後に取り出したゴム組成物の形態を、以下に示す基準で、点数をつけた。

- | | |
|-------------------|------|
| 大小のいくつもの塊がある。 | : 1点 |
| 大きな塊といくつかの小さな塊がある | : 2点 |
| ほぼ大きな塊になっている | : 3点 |
| きれいで、大きな塊になっている | : 4点 |

(4-2) ロールで混練する際のゴム組成物のロールへの巻きつき状態を、以下に示す基準で、点数をつけた。

- | | |
|-------------|------|
| ロールに巻きつき難い | : 1点 |
| 何とかロールに巻きつく | : 2点 |
| ロールに巻きつく | : 3点 |
| ロールに巻きつき易い | : 4点 |

[0089] (4-3) ゴム組成物をロールに巻きつけて混練している際の、ゴム組成物の状態を、以下に示す基準で、点数をつけた。

- | | |
|--------------------|------|
| 大きな穴ができています。 | : 1点 |
| 小さな穴ができています。 | : 2点 |
| 時々、穴ができる。 | : 3点 |
| ゴム組成物がロール表面を覆っている。 | : 4点 |

(4-4) ロールからシート状に取り出したゴム組成物の、シート表面の状態を、以下に示す基準で、点数をつけた。

- | | |
|-----------|------|
| 大きい凹凸がある。 | : 1点 |
| 小さい凹凸がある。 | : 2点 |
| ほぼ平滑である。 | : 3点 |
| 平滑で、艶がある。 | : 4点 |

(4-1) ~ (4-4) の点数の合計点を、さらに、以下の基準で点数をつけた。この点数が高いほど、未加硫ゴム組成物の加工性に優れている。

- | | |
|-----------|------|
| 合計点 4 ~ 5 | : 1点 |
|-----------|------|

| | |
|----------|-----|
| 合計点6～8 | :2点 |
| 合計点9～10 | :3点 |
| 合計点11～13 | :4点 |
| 合計点14～16 | :5点 |

[0090] (5)低発熱性は、レオメトリックス社製造RDA-IIを用い、4.0%ねじれ、1Hzの条件で60℃における $\tan \delta$ を測定した。この特性は、指数で表示した。この指数が小さいほど低発熱性に優れる。

(6)ウェットグリップ性は、レオメトリックス社製造RDA-IIを用い、0.5%ねじれ、20Hzの条件で0℃における $\tan \delta$ を測定した。この特性は指数で表示した。この指数が大きいほど、ウェットグリップ性に優れる。

(7)耐摩耗性は、JIS K6264に従い、ランボーン摩耗試験機を用いて測定した。この特性は、指数(耐摩耗指数)で表示した。この値は大きいほど耐摩耗性に優れる。

(8)引張強度は、JIS K6301に従って、引張試験を行ない、300%伸張時の応力を測定した。この特性は、指数で表示した。この指数が大きいほど、引張強度に優れる。

[0091] 実施例1

(共役ジエン系ゴム組成物iの製造)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン4000g、スチレン162g、1,3-ブタジエン438gおよびテトラメチルエチレンジアミン5.0ミリモルを仕込んだ後、n-ブチルリチウムを、重合に関与しない不純物の中和分と重合反応分の総量として8.7ミリモル加え、50℃で重合を開始した。重合を開始してから10分経過後、スチレン40gと1,3-ブタジエン360gの混合物を60分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は65℃であった。

連続添加終了後、さらに20分間重合反応を継続し、1,3-ブタジエン312g添加し、10分間重合反応を継続し、重合転化率が100%になったことを確認してから、少量の重合溶液をサンプリングした。サンプリングした少量の重合溶液は、過剰のメタノールを添加して、反応停止した後、風乾して、重合体を取得し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ分析の試料とした。

- [0092] 少量の重合溶液をサンプリングした直後に、10%キシレン溶液とした4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(EAB)を2. 3ミリモル加え、15分間反応させ、次いで、使用したn-ブチルリチウムの0. 015倍モルに相当する量のポリオルガノシロキサンAを10%キシレン溶液の状態で添加し、15分間反応させた後、重合停止剤として、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して、共役ジエン系ゴム(A)および共役ジエン系ゴム(B)を含有する重合溶液を得た。なお、以降、本発明で用いる共役ジエン系ゴム(A)および共役ジエン系ゴム(B)を、それぞれ、「重合体(A)」および「重合体(B)」と略記することがある。
- [0093] ゴム分100部に対して、老化防止剤として、イルガノックス1520(チバガイギー社製)0. 1部を、上記の重合溶液に添加した後、スチームストリッピングにより、重合溶媒を除去し、60℃で24時間真空乾燥して、固形状の共役ジエン系ゴム組成物iを得た。この共役ジエン系ゴム組成物iの分析結果を表1に示す。重合体(A)のゲルパーミエーション・クロマトグラフィ(以下GPC)による分析結果は、最終的に得られた重合体組成物のGPC分析結果から、重合体(B)のGPC分析結果を差し引くことで求めた。
- [0094] (共役ジエン系ゴム組成物Iの調製)
- 容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、100部の共役ジエン系ゴム組成物iを30秒素練りし、次いでシリカ(Zeosil 1165MP、ローディア社製)30部とシランカップリング剤(Si69、デグッサ社製)2. 4部を添加して、110℃を開始温度として1. 5分間混練後、プロセスオイル(Enerthene1849A、ブリティッシュペトロリアム社製)10部、カーボンブラック(シーストKH、東海カーボン社製)20部、酸化亜鉛3部、ステアリン酸2部、および老化防止剤(ノクラック6C、大内新興社製)2部を添加し、さらに2分間混練し、ミキサーからゴム混練物を排出させた。混練終了時のゴム混練物の温度は150℃であった。
- ゴム混練物を、室温まで冷却した後、再度ブラベンダータイプミキサー中で、110℃を開始温度として2分間混練した後、ミキサーからゴム混練物を排出させた。
- [0095] 50℃のオープンロールで、上記の混練物と、硫黄1. 5部および架橋促進剤(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド1. 5部とジフェニルグアニジン0. 5部の混合物)とを混練した後、シート状の共役ジエン系ゴム組成物Iを取り出した。

また、この未架橋ゴム組成物Iの加工性を評価した。結果を表2に示す。

未架橋ゴム組成物Iを、160℃で30分間プレス架橋して試験片を作製し、低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度の測定を行なった。結果を、表2に、比較例1を100とする指数で示す。

[0096] 実施例2

(共役ジエン系ゴム組成物iiおよび共役ジエン系ゴム組成物IIの調製)

4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(EAB)に代えて四塩化錫0.3ミリモルを用いた他は、実施例1と同様な手法により共役ジエン系ゴム組成物iiを調製した。この共役ジエン系ゴム組成物iiの分析結果を表1に示す。さらに、実施例1と同様な手法により共役ジエン系ゴム組成物iiに配合剤を加えて共役ジエン系ゴム組成物IIを調製し、この未架橋ゴム組成物IIの加工性およびその架橋物の特性を評価した。評価結果を表2に示す。

[0097] 比較例1

(共役ジエン系ゴム組成物iiiおよび共役ジエン系ゴム組成物IIIの調製)

ポリオルガノシロキサンAのn-ブチルリチウムに対する添加比率を0.5倍モルとした他は、実施例1と同様な手法により固形状の共役ジエン系ゴムiiiを製造した。この共役ジエン系ゴム組成物iiiの分析結果を表1に示す。

さらに、実施例1と同様な手法により共役ジエン系ゴム組成物iiiに配合剤を加えて共役ジエン系ゴム組成物IIIを製造し、この未架橋ゴム組成物IIIの加工性およびその架橋物の特性を評価した。評価結果を表2に示す。

[0098] 比較例2

(共役ジエン系ゴム組成物ivおよび共役ジエン系ゴム組成物IVの調製)

EABを添加せずに、ポリオルガノシロキサンに代えてテトラメトキシシランを用い、かつそのn-ブチルリチウムに対する添加比率を0.3倍モルとした他は、実施例1と同様な手法により固形状の共役ジエン系ゴム組成物iv調製した。この共役ジエン系ゴム組成物ivの分析結果を表1に示す。

さらに、実施例1と同様な手法により共役ジエン系ゴム組成物ivに配合剤を加えて共役ジエン系ゴム組成物IVを調製し、この未架橋ゴム組成物IVの加工性およびその

架橋物の特性を評価した。評価結果を表2に示す。

[0099] 比較例3

(共役ジエン系ゴム組成物vおよび共役ジエン系ゴム組成物Vの調製)

EABに代えてメタノールを用いた他は、実施例1と同様な手法により固形状の共役ジエン系ゴム組成物vを調製した。この共役ジエン系ゴム組成物vの分析結果を表1に示す。

さらに、実施例1と同様な手法により共役ジエン系ゴム組成物vに配合剤を加えて共役ジエン系ゴム組成物Vを調製し、この未架橋ゴム組成物Vの加工性およびその架橋物の特性を評価した。評価結果を表2に示す。

[0100] [表1]

| | 実施例 | | 比較例 | | |
|--|---------|-------------------|---------|--------|---------|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 |
| 重合体(A) | | | | | |
| ポリオルガノシロキサン | A | A | A | — | A |
| ポリオルガノシロキサンの使用量 (n-ブチルリチウム1モルに対するモル比) | 0.015 | 0.015 | 0.5 | — | 0.015 |
| シラン化合物の使用量 (n-ブチルリチウム1モルに対するモル比) | — | — | — | 0.3 | — |
| 重合体(B) | | | | | |
| 反応化合物 | EAB | SnCl ₄ | EAB | — | MeOH |
| 共役ジエン系ゴム組成物 | i | ii | iii | iv | v |
| 反応前のピーク分子量 | 250000 | 250000 | 250000 | 250000 | 250000 |
| 重量平均分子量 | 370000 | 430000 | 250000 | 510000 | 430000 |
| 重合体(A)の重量平均分子量 | 1020000 | 990000 | 1060000 | 800000 | 1000000 |
| 重合体(B)の重量平均分子量 | 220000 | 820000 | 220000 | — | 220000 |
| スチレン単位量(%) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| ビニル結合含有量(%) | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 |
| 3分岐の重合体量(%) | 7 | 6 | 2 | 30 | 11 |
| 4分岐以上の重合体量(%) | 4 | 3 | 1 | 10 | 5 |
| 3分岐以上の重合体(重合体(A))量(%) | 11 | 9 | 3 | 40 | 16 |

[0101] [表2]

| | 実施例 | | 比較例 | | |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 |
| 共役ジエン系ゴム組成物 | I | II | III | IV | V |
| ゴム組成物の特性 | | | | | |
| 未架橋ゴムの加工性 (点) | 5 | 5 | 3 | 4 | 5 |
| 低発熱性 (指数) | 67 | 72 | 100 | 114 | 92 |
| ウェットグリップ性 (指数) | 119 | 118 | 100 | 89 | 103 |
| 耐摩耗性 (指数) | 131 | 133 | 100 | 93 | 104 |
| 引張強度特性 (指数) | 135 | 130 | 100 | 89 | 102 |

- [0102] 注: ゴム組成物I中のゴム成分は、ゴム組成物i
 ゴム組成物II中のゴム成分は、ゴム組成物ii
 ゴム組成物III中のゴム成分は、ゴム組成物iii
 ゴム組成物IV中のゴム成分は、ゴム組成物iv
 ゴム組成物V中のゴム成分は、ゴム組成物v

[0103] 実施例3

(共役ジエン系ゴムvi-1の製造)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン4000g、スチレン171g、1, 3-ブタジエン429gおよびテトラメチルエチレンジアミン6. 5ミリモルを仕込んだ後、n-ブチルリチウムを、重合に関与しない不純物の中和分と重合反応分の総量として8. 3ミリモル加え、40℃で重合を開始した。重合を開始してから10分経過後、スチレン40gと1, 3-ブタジエン360gの混合物を60分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は60℃であった。

連続添加終了後、さらに20分間重合反応を継続し、重合転化率が100%になったことを確認してから、実施例1と同様にゲル・パーミエーション・クロマトグラフ分析の試料を得た。

- [0104] 少量の重合溶液をサンプリングした直後に、使用したn-ブチルリチウムの0. 02倍モルに相当する量のポリオルガノシロキサンBを10%キシレン溶液の状態で添加し、15分間反応させた後、重合停止剤として、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴムvi-1を含有する重合溶液を得た。得られた重合溶液から少量の重合溶液をサンプリングした。サンプリングした少量の重合溶液は、風乾して、重合体を取得し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ

分析の試料とした。共役ジエン系ゴムvi-1の分析結果を表3に示す。

[0105] (共役ジエン系ゴムvi-2の製造)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン4000g、スチレン196g、1, 3-ブタジエン404gおよびテトラメチルエチレンジアミン2. 2ミリモルを仕込んだ後、n-ブチルリチウムを、重合に関与しない不純物の中和分と重合反応分の総量として9. 3ミリモル加え、45℃で重合を開始した。重合を開始してから10分経過後、スチレン40gと1, 3-ブタジエン360gの混合物を50分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は75℃であった。

連続添加終了後、さらに20分間重合反応を継続し、1, 3-ブタジエン312g添加し、10分間重合反応を継続し、重合転化率が100%になったことを確認してから、10%シクロヘキサン溶液としたN-メチルピロリドン(NMP)を7. 5ミリモル加え、15分間反応させた後、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴムvi-2を含有する重合溶液を得た。この共役ジエン系ゴムvi-2を分析した結果を表3に示す。

[0106] (共役ジエン系ゴム組成物viおよび共役ジエン系ゴム組成物VIの調製)

共役ジエン系ゴムvi-1を含有する重合溶液と、共役ジエン系ゴムvi-2を含有する重合溶液を、共役ジエン系ゴムvi-1とvi-2がそれぞれ2:1となるように、30分間、混合、攪拌し、重合溶液viを得た。

重合溶液viから、実施例1と同様の操作を行って、固形状の共役ジエン系ゴム組成物viを得た。

[0107] 容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、85部の共役ジエン系ゴム組成物viと15部のハイシスーポリブタジエンゴム(Nipol BR1220N、日本ゼオン社製)を30秒素練りし、次いでシリカ(Nipsil AQ、日本シリカ工業社製)45部とシランカップリング剤(Si69)4. 5部を添加して、110℃を開始温度として1. 5分間混練後、プロセスオイル(Enerthene1849A)15部、カーボンブラック(シースト6、東海カーボン社製)20部、酸化亜鉛3部、ステアリン酸2部、および老化防止剤(ノクラック6C)2部を添加し、さらに2分間混練し、ミキサーからゴム混練物を排出させた。混練終了時のゴム混練物の温度は150℃であった。

ゴム混練物を、室温まで冷却した後、再度ブラベンダータイプミキサー中で、110℃を開始温度として2分間混練した後、ミキサーからゴム混練物を排出させた。

- [0108] 50℃のオープンロールで、上記の混練物と、硫黄1.5部および架橋促進剤(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド1.5部とジフェニルグアニジン0.9部の混合物)とを混練した後、シート状の共役ジエン系ゴム組成物VIを取り出した。この未架橋共役ジエン系ゴム組成物VIの加工性を評価した。結果を、表4に示す。

上記未架橋ゴム組成物VIを160℃で30分間プレス架橋して試験片を作製し、実施例1と同様にその特性を評価した。結果を、表4に、比較例4を100とする指数で示す。

[0109] 比較例4

(共役ジエン系ゴムvi-3およびvi-4の製造)

ポリオルガノシロキサンBの添加比率を0.5倍モルに変えた他は、実施例3の共役ジエン系ゴムvi-1の製造例と同様な手法により共役ジエン系ゴムvi-3を得た。また、NMPをメタノールに代えた他は、実施例3の共役ジエン系ゴムvi-2の製造例と同様な手法により共役ジエン系ゴムvi-4を得た。共役ジエン系ゴムvi-3およびvi-4を分析した結果を表3に示す。

[0110] (共役ジエン系ゴム組成物viiおよび共役ジエン系ゴム組成物VIIの調製)

実施例3の重合溶液viおよび共役ジエン系ゴム組成物viと同様な手法により、共役ジエン系ゴムvi-3およびvi-4から、重合溶液viiを経て固形状の共役ジエン系ゴム組成物viiを得た。

さらに、実施例1と同様な手法により共役ジエン系ゴム組成物viiに配合剤を加えて共役ジエン系ゴム組成物VIIを調製し、この未架橋ゴム組成物VIIの加工性およびその架橋物の特性を評価した。評価結果を表4に示す。

[0111] [表3]

| | 実施例3 | | 比較例4 | |
|--|---------|--------|--------|--------|
| 重合体(A) | | | | |
| ポリオルガノシロキサン | B | - | B | - |
| ポリオルガノシロキサンの使用量 (n-ブチルリチウム1モルに対するモル比) | 0.02 | - | 0.5 | - |
| シラン化合物の使用量 (n-ブチルリチウム1モルに対するモル比) | - | - | - | - |
| 重合体(B) | | | | |
| 反応化合物 | | NMP | - | MeOH |
| 共役ジエン系ゴム | vi-1 | vi-2 | vi-3 | vi-4 |
| 反応前のピーク分子量 | 250000 | 240000 | 250000 | 240000 |
| 重量平均分子量 | 560000 | 210000 | 300000 | 210000 |
| 重合体(A)の重量平均分子量 | 1070000 | - | 970000 | - |
| 重合体(B)の重量平均分子量 | - | 210000 | - | 210000 |
| スチレン単位量(%) | 21 | 23.5 | 21 | 23.5 |
| ビニル結合含有量(%) | 63 | 33 | 63 | 33 |
| 3分岐の重合体量(%) | 20 | - | 1 | - |
| 4分岐以上の重合体量(%) | 13 | - | 1 | - |
| 3分岐以上の重合体(重合体(A))量(%) | 33 | - | 2 | - |

[0112] [表4]

| | 実施例 | 比較例 |
|---------------|-----|-----|
| | 3 | 4 |
| 共役ジエン系ゴム組成物 | VI | VII |
| ゴム組成物の特性 | | |
| 未架橋ゴムの加工性(点) | 5 | 2 |
| 低発熱性(指数) | 60 | 100 |
| ウェットグリップ性(指数) | 119 | 100 |
| 耐摩耗性(指数) | 148 | 100 |
| 引張強度特性(指数) | 191 | 100 |

[0113] 注: ゴム組成物VI中のゴム成分は、ゴム組成物vi(共役ジエン系ゴムvi-1+共役ジエン系ゴムvi-2)+ハイス・ポリブタジエンゴム

ゴム組成物VII中のゴム成分は、ゴム組成物vii(共役ジエン系ゴムvi-3+共役ジエン系ゴムvi-4)+ハイス・ポリブタジエンゴム

[0114] 実施例4

(共役ジエン系ゴムviii-1の製造)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン4000g、スチレン120g、1, 3-ブタジエン380gおよびテトラメチルエチレンジアミン4. 5ミリモルを仕込んだ後、n-ブチルリチウムを、重合に関与しない不純物の中和分と重合反応分の総量として8. 6ミリモル加え、50℃で重合を開始した。重合を開始してから10分経過後、スチレン50gと1, 3-ブタジエン450gの混合物を60分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は70℃であった。

連続添加終了後、さらに15分間重合反応を継続し、重合転化率が100%になったことを確認してから、実施例1と同様にゲル・パーミエーション・クロマトグラフ分析の試料を得た。

- [0115] 少量の重合溶液をサンプリングした直後に、使用したn-ブチルリチウムの0. 03倍モルに相当する量のポリオルガノシロキサンCを10%キシレン溶液の状態で添加し、15分間反応させた後、重合停止剤として、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴムviii-1を含有する重合溶液を得た。

得られた重合溶液から、実施例1と同様の操作を行って、固形状の共役ジエン系ゴムviii-1を得た。その分析結果を表5に示す。

- [0116] (共役ジエン系ゴムviii-2の製造)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン4000g、スチレン171g、1, 3-ブタジエン429gおよびテトラメチルエチレンジアミン8. 0ミリモルを仕込んだ後、n-ブチルリチウムを、重合に関与しない不純物の中和分と重合反応分の総量として8. 6ミリモル加え、40℃で重合を開始した。重合を開始してから10分経過後、スチレン40gと1, 3-ブタジエン360gの混合物を60分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は60℃であった。

- [0117] 連続添加終了後、さらに20分間重合反応を継続し、1, 3-ブタジエン12g添加し、10分間重合反応を継続し、重合転化率が100%になったことを確認してから、20%シクロヘキサン溶液とした四塩化錫を0. 6ミリモル加え、15分間反応させた。次いで、10%キシレン溶液としたN-フェニルピロリドン(NPP)を4. 3ミリモル加え、15分間

反応させた後、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴムviii-2を含有する重合溶液を得た。

得られた重合溶液から、実施例1と同様の操作を行って、固形状の共役ジエン系ゴムviii-2を得た。その分析結果を表5に示す。

[0118] (共役ジエン系ゴム組成物VIIIの調製)

容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、35部の共役ジエン系ゴムviii-1と35部の共役ジエン系ゴムviii-2と30部の天然ゴムを30秒素練りし、次いでシリカ(Zeosil 1135MP、ローディア社製) 30部とシランカップリング剤(Si69) 1.9部を添加して、110℃を開始温度として1.5分間混練後、プロセスオイル(Enerthene 1849A) 10部、カーボンブラック(シースト7HM) 30部、酸化亜鉛3部、ステアリン酸2部、および老化防止剤(ノクラック6C) 2部を添加し、さらに2分間混練し、ミキサーからゴム混練物を排出させた。混練終了時のゴム混練物の温度は150℃であった。

ゴム混練物を、室温まで冷却した後、再度ブラベンダータイプミキサー中で、110℃を開始温度として2分間混練した後、ミキサーからゴム混練物を排出させた。

[0119] 50℃のオープンロールで、上記の混練物と、硫黄1.5部および架橋促進剤(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド1.5部とジフェニルグアニジン0.4部の混合物)とを混練した後、シート状の共役ジエン系ゴム組成物VIIIを取り出した。この未架橋共役ジエン系ゴム組成物VIIIの加工性を評価した。結果を表6に示す。

未架橋共役ジエン系ゴム組成物VIIIを、160℃で30分間プレス架橋して試験片を作製し、低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度の測定を行なった。結果を、表6に、比較例6を100とする指数で示す。

[0120] 比較例5

(共役ジエン系ゴムviii-3の製造)

ポリオルガノシロキサンCに代えて、テトラメトキシシランを用い、かつ、そのn-ブチルリチウムに対する添加比率を0.3倍モルとした他は、共役ジエン系ゴムviii-1の製造と同様な手法により固形状の共役ジエン系ゴムviii-3を得た。その分析結果を表5に示す。

[0121] (共役ジエン系ゴム組成物IXの調製)

共役ジエン系ゴムviii-1に代えて共役ジエン系ゴムviii-3を用いた他は、実施例4と同様な手法により、共役ジエン系ゴムviii-2および共役ジエン系ゴムviii-3から、共役ジエン系ゴム組成物IXを製造し、この未架橋ゴム組成物IXの加工性およびその架橋物の特性を評価した。評価結果を表6に示す。

[0122] [表5]

| | 製造例 | | |
|--|--------|---------------------------|--------|
| | viii-1 | viii-2 | viii-3 |
| 重合体(A) | | | |
| ポリオルガノシロキサン | C | - | - |
| ポリオルガノシロキサンの使用量 (n-ブチルリチウム1モルに対するモル比) | 0.03 | - | - |
| シラン化合物の使用量 (n-ブチルリチウム1モルに対するモル比) | - | - | 0.3 |
| 重合体(B) | | | |
| 反応化合物 | - | NPP, SnCl ₄ | - |
| 共役ジエン系ゴム | viii-1 | viii-2 | viii-3 |
| 反応前のピーク分子量 | 250000 | 240000 | 250000 |
| 重量平均分子量 | 440000 | 400000 | 410000 |
| 重合体(A)の重量平均分子量 | 920000 | - | 800000 |
| 重合体(B)の重量平均分子量 | - | 400000 | - |
| スチレン単位量(%) | 17 | 21 | 17 |
| ビニル結合含有量(%) | 45 | 63 | 45 |
| 3分岐の重合体量(%) | 13 | - | 22 |
| 4分岐以上の重合体量(%) | 8 | - | 10 |
| 3分岐以上の重合体(重合体(A))量(%) | 21 | - | 32 |

[0123] [表6]

| | 実施例 | 比較例 |
|---------------|------|-----|
| | 4 | 5 |
| 共役ジエン系ゴム組成物 | VIII | IX |
| ゴム組成物の特性 | | |
| 未架橋ゴムの加工性（点） | 5 | 5 |
| 低発熱性（指数） | 86 | 100 |
| ウェットグリップ性（指数） | 108 | 100 |
| 耐摩耗性（指数） | 111 | 100 |
| 引張強度特性（指数） | 115 | 100 |

- [0124] 注：ゴム組成物VIII中のゴム成分は、共役ジエン系ゴムviii-1
 + 共役ジエン系ゴムviii-2 + 天然ゴム
 ゴム組成物IX中のゴム成分は、共役ジエン系ゴムviii-2
 + 共役ジエン系ゴムviii-3 + 天然ゴム

[0125] 実施例5

（共役ジエン系ゴムx-1の製造）

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン4000g、スチレン270g、1, 3-ブタジエン300g、イソプレン30gおよびテトラメチルエチレンジアミン2. 9ミリモルを仕込んだ後、n-ブチルリチウムを、重合に関与しない不純物の中和分と重合反応分の総量として5. 7ミリモル加え、45℃で重合を開始した。重合を開始してから20分経過後、スチレン80gと1, 3-ブタジエン320gの混合物を60分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は65℃であった。

連続添加終了後、さらに60分間重合反応を継続し、イソプレン8gを添加し、10分間反応を継続し、重合転化率が100%になったことを確認してから、実施例1と同様にゲル・パーミエーション・クロマトグラフ分析の試料を得た。

- [0126] 少量の重合溶液をサンプリングした直後に、使用したn-ブチルリチウムの0. 02倍モルに相当する量のポリオルガノシロキサンDを10%キシレン溶液の状態で添加し、30分間反応させた後、重合停止剤として、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴムx-1を含有する重合溶液を得た。共役ジエン系ゴムx-1の分析結果を表7に示す。

ゴム分100部に対して、老化防止剤として、イルガノックス1520 0.14部およびブ
ロセスオイル(Enerthene1849A)37.5部を上記の重合溶液に添加した後、スチー
ムストリッピングにより、重合溶媒を除去し、60℃で24時間真空乾燥して、固形状の
共役ジエン系ゴム_{x-1}を得た。

[0127] (共役ジエン系ゴム_{x-2}の製造)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン4000g、テトラメチルエチレンジアミン
8.6ミリモルおよび n -ブチルリチウムを重合に関与しない不純物の中和分と重合反
応分の総量として29.0ミリモルを仕込んだ後、スチレン350g、1,3-ブタジエン650
gを90分間かけて連続的に添加した。45℃で重合を開始し、重合反応中の最高温
度は50℃であった。

連続添加終了後、さらに30分間重合反応を継続し、重合転化率が100%になった
ことを確認してから、実施例1と同様にゲル・パーミエーション・クロマトグラフ分析の試
料を得た。

少量の重合溶液をサンプリングした直後に、使用した n -ブチルリチウムの0.008
倍モルに相当する量のポリオルガノシロキサンCを10%キシレン溶液の状態で添加
し、15分間反応させた後、重合停止剤として、使用した n -ブチルリチウムの1.5倍モ
ルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴム_{x-2}を含有する重合溶液を
得た。共役ジエン系ゴム_{x-1}と同様に、共役ジエン系ゴム_{x-2}を分析した結果を表7に
示す。

[0128] (共役ジエン系ゴム_{x-3}の製造)

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン4000g、1,3-ブタジエン500gおよ
びテトラメチルエチレンジアミン0.2ミリモルを仕込んだ後、 n -ブチルリチウムを、重
合に関与しない不純物の中和分と重合反応分の総量として8.9ミリモル加え、50℃
で重合を開始した。重合を開始してから20分経過後、1,3-ブタジエン500gの混合
物を30分間かけて連続的に添加した。重合反応中の最高温度は80℃であった。

連続添加終了後、さらに20分間重合反応を継続し、重合転化率が100%になった
ことを確認してから、20%シクロヘキサン溶液とした四塩化錫を0.7ミリモル加え、15
分間反応させた。次いで10%キシレン溶液とした N -メチル- ϵ -カプロラクタム(NM

C)を4.5ミリモル加え、15分間反応させた後、使用したn-ブチルリチウムの2倍モルに相当する量のメタノールを添加して共役ジエン系ゴムx-3を含有する重合溶液を得た。

得られた重合溶液から、実施例1と同様の操作を行って、固形状の共役ジエン系ゴムx-3を得た。結果を表7に示す。

[0129] (共役ジエンゴム組成物Xの調製)

容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、110部の固形状共役ジエン系ゴムx-1と27.5部の乳化重合SBR(Nipol 1712、日本ゼオン社製)を30秒素練りし、次いでシリカ(Zeosil165GR、ローディア社製)55部とシランカップリング剤(Si69)6.8部を添加して、110℃を開始温度として1.5分間混練後、プロセスオイル(Enerthene1849A)12.5部、シリカ(Zeosil165GR)30.7部、酸化亜鉛2部、ステアリン酸2部、および老化防止剤(ノクラック6C)2部を添加し、さらに2分間混練し、ミキサーからゴム混練物(x-a)を排出させた。混練終了時のゴム混練物の温度は150℃であった。

[0130] 別途、容量250mlのブラベンダータイプミキサー中で、67部の共役ジエン系ゴムx-3と45.5部の乳化重合SBR(Nipol 1712)を30秒素練りし、次いでカーボンブラック(シースト7HM)66.7部、プロセスオイル(Enerthene1849A)4部、酸化亜鉛5部、ステアリン酸2部、および老化防止剤(ノクラック6C)2部を添加し、110℃を開始温度として2.5分間混練し、ミキサーからゴム混練物(x-b)を排出させた。混練終了時のゴム混練物の温度は150℃であった。

ゴム混練物を、室温まで冷却した後、ゴム混練物(x-a)174部とゴム混練物(x-b)57.7部をブラベンダータイプミキサー中で、110℃を開始温度として2分間混練した後、ミキサーからゴム混練物(x-c)を排出させた。

[0131] 50℃のオープンロールで、上記の混練物(x-c)と、硫黄1.5部および架橋促進剤(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド1.7部とジフェニルグアニジン1.5部の混合物)とを混練した後、シート状の共役ジエン系ゴム組成物Xを取り出した。未架橋共役ジエン系ゴム組成物Xの加工性を評価し、表8に示す。

未架橋共役ジエン系ゴム組成物Xを、160℃で30分間プレス架橋して試験片を作

製し、低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度の測定を行なった。結果を、表8に、比較例6を100とする指数で示す。

[0132] 実施例6

(共役ジエン系ゴム組成物XIの調製)

共役ジエン系ゴム $x-1$ を含有する重合体溶液および共役ジエン系ゴム $x-2$ を含有する重合体溶液を、共役ジエン系ゴム $x-1$ と $x-2$ がそれぞれ4:1となるように、30分間、混合、攪拌し、重合体溶液を得た。得られたゴム分100部に対して、老化防止剤として、イルガノックス1520 0.14部およびプロセスオイル(Enerthene1849A)37.5部を上記の重合溶液に添加した後、スチームストリッピングにより、重合溶媒を除去し、60°Cで24時間真空乾燥して、固形状の共役ジエン系ゴム組成物XIを得た。

[0133] (共役ジエン系ゴム組成物XIIの調製)

固形状の共役ジエン系ゴム $x-1$ に代えて共役ジエン系ゴム組成物XIを用いた他は、実施例5と同様に混練し、共役ジエン系ゴム組成物XIIを調製した。共役ジエン系ゴム組成物XIIの評価結果を表8に示す。

[0134] 比較例6

(共役ジエン系ゴム $x-4$ の製造)

ポリオルガノシロキサンに代えて、テトラメトキシシランとし、その添加比率を0.3倍モルとした他は、共役ジエン系ゴム $x-1$ の製造条件と同様に行ない、共役ジエン系ゴム $x-4$ を得た。固形状の共役ジエン系ゴム $x-1$ と同様に行ない、固形状の共役ジエン系ゴム $x-4$ を得た。

[0135] (共役ジエン系ゴム組成物XIIIの調製)

共役ジエン系ゴム $x-1$ に代えて固形状共役ジエン系ゴム $x-4$ を用い、共役ジエン系ゴム $x-3$ に代えてローシスーポリブタジエンゴム(Nipol BR1242、日本ゼオン社製)を用いた他は、実施例5と同様に混練し、共役ジエン系ゴム組成物XIIIを調製した。共役ジエン系ゴム組成物XIIIの評価結果を表8に示す。

[0136] [表7]

| | 製造例 | | | |
|--|---------|--------|---------------------------|---------|
| | x-1 | x-2 | x-3 | x-4 |
| 重合体(A) | | | | |
| ポリオルガノシロキサン | D | C | - | - |
| ポリオルガノシロキサンの使用量 (n-ブチルリチウム 1 モルに対するモル比) | 0.02 | 0.008 | - | - |
| シラン化合物の使用量 (n-ブチルリチウム 1 モルに対するモル比) | - | - | - | 0.3 |
| 重合体(B) | | | | |
| 反応化合物 | - | - | NMC, SnCl ₄ | - |
| 共役ジエン系ゴム | x-1 | x-2 | x-3 | x-4 |
| 反応前のピーク分子量 | 400000 | 60000 | 250000 | 400000 |
| 重量平均分子量 | 960000 | 140000 | 410000 | 730000 |
| 重合体(A)の重量平均分子量 | 1390000 | 240000 | - | 1250000 |
| 重合体(B)の重量平均分子量 | - | - | 410000 | - |
| スチレン単位量 (%) | 35 | 35 | 0 | 35 |
| ビニル結合含有量 (%) | 40 | 40 | 12 | 40 |
| 3 分岐の重合体量 (%) | 21 | 18 | - | 20 |
| 4 分岐以上の重合体量 (%) | 17 | 10 | - | 5 |
| 3 分岐以上の重合体 (重合体(A)) 量 (%) | 37 | 28 | - | 25 |

[0137] [表8]

| | 実施例 | 実施例 | 比較例 |
|----------------|-----|------|-------|
| | 5 | 6 | 6 |
| 共役ジエン系ゴム組成物 | X | X II | X III |
| ゴム組成物の特性 | | | |
| 未架橋ゴムの加工性 (点) | 5 | 5 | 4 |
| 低発熱性 (指数) | 86 | 73 | 100 |
| ウェットグリップ性 (指数) | 115 | 120 | 100 |
| 耐摩耗性 (指数) | 112 | 126 | 100 |
| 引張強度特性 (指数) | 107 | 118 | 100 |

[0138] 注: ゴム組成物X中のゴム成分は、共役ジエン系ゴムx-1 + 共役ジエン系ゴムx-3 + SBR

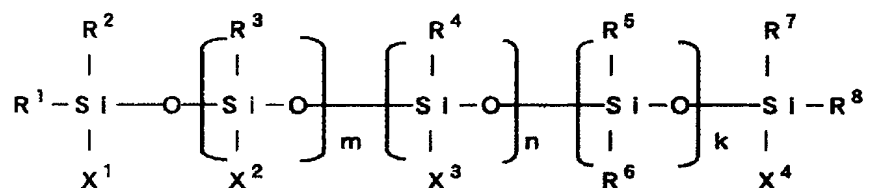
ゴム組成物XII中のゴム成分は、共役ジエン系ゴム組成物XI (共役ジエン系ゴム

x-1 + 共役ジエン系ゴムx-2) + 共役ジエン系ゴムx-3 + SBR

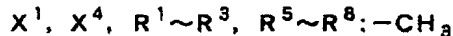
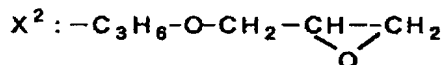
ゴム組成物XIII中のゴム成分は、共役ジエン系ゴムx-4 + ローシス・ポリブタジエンゴム + SBR

[0139] なお、上記実施例および一部の比較例で用いたポリオルガノシロキサンA〜Dとしては、前記一般式(1) (反応前のもの)において、それぞれ以下に示す構造の化合物を用いた。

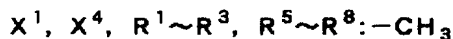
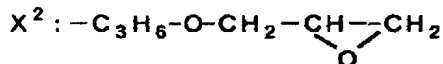
[0140] [化6]



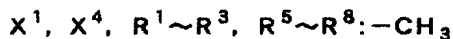
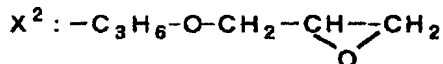
ポリオルガノシロキサン A (m=80, n=0, k=120)



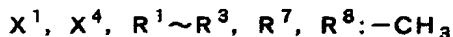
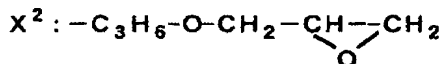
ポリオルガノシロキサン B (m=60, n=0, k=30)



ポリオルガノシロキサン C (m=40, n=0, k=80)



ポリオルガノシロキサン D (m=60, n=0, k=0)



[0141] 上記実施例から、以下のようなことがわかる。表1、表2において、

比較例1: ポリオルガノシロキサンAを多量に添加して得られた共役ジエン系ゴム組

成物IIIは、3分枝以上の重合体の量が極めて少なく、未架橋ゴム組成物の加工性、および架橋ゴムの低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張り強度に劣る。

比較例2:官能基含有化合物(EAB)を反応させず、かつポリオルガノシロキサンに代えてテトラメキシシランを反応させた場合は、3分枝以上の重合体を相当量含むものの、未架橋ゴム組成物の加工性、および架橋ゴムの低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性は著しく劣る。

比較例3:官能基含有化合物(EAB)に代えてメタノールを用いた場合は、3分枝以上の重合体が多量に生成するものの、未架橋ゴム組成物の加工性は良好であるが、架橋ゴムの低発熱性、ウェットグリップ性、耐摩耗性および引張強度に劣る。

[0142] これらの比較例に比べ、本発明で規定する範囲内で製造し、3分岐以上の重合体を多量に含む実施例1、2の共役ジエン系ゴム組成物は、未架橋ゴム組成物の加工性に優れ、かつ、架橋ゴムは低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れている。

ポリオルガノシロキサンと官能基含有化合物(NMP、NPP、NMC、 SnCl_4)とをそれぞれ別個に反応させた共役ジエン重合体をブレンドすることによっても、加工性に優れた未架橋ゴム組成物、および低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れた架橋ゴム組成物が得られる(実施例3と比較例4との比較(表3、表4);実施例4と比較例5との比較(表5、表6);実施例5、6と比較例6との比較(表7、表8))。

産業上の利用可能性

[0143] 本発明の共役ジエン系ゴム組成物は、シリカを配合したときに優れた加工性を示し、そのゴム架橋物は、低発熱性、ウェットグリップ性および耐摩耗性に優れている。

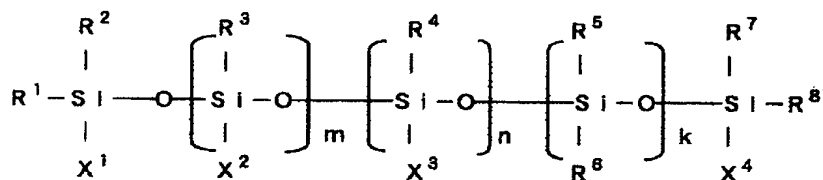
従って、そのゴム架橋物は、その特性を生かす各種用途、例えばトレッド、カーカス、サイドウォール、インナーライナー、ビード部などのタイヤ各部位への利用、またはホース、窓枠、ベルト、靴底、防振ゴム、自動車部品などのゴム製品への利用、さらには耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂などの樹脂強化ゴムとして利用できる。特に低燃費タイヤのトレッド用材料として好適である。

請求の範囲

- [1] 少なくとも3以上の共役ジエン系重合体鎖が下記一般式(1)、(2)、(3)で表されるポリオルガノシロキサンの中から選ばれる少なくとも一種を介して結合された構造を有している重量平均分子量が1,000〜3,000,000の共役ジエン系ゴム(A)5〜95重量%、および、分子内に>C=O基、>C=S基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシル基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物と反応した重量平均分子量が1,000〜3,000,000の共役ジエン系ゴム(B)95〜5重量%を含んでなる共役ジエン系ゴム組成物。

一般式(1):

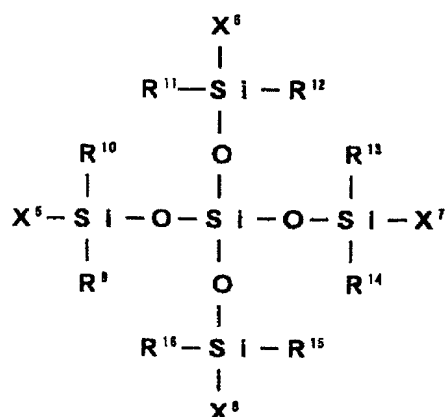
[化1]



(上式において、 $R^1 \sim R^8$ は、炭素数1〜6のアルキル基または炭素数6〜12のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違してもよい。 X^1 および X^4 は、(i) その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が該官能基から導かれる基または単結合であるか、または、(ii) 炭素数1〜6のアルキル基もしくは炭素数6〜12のアリール基であり、 X^1 および X^4 は互いに同一であっても相違してもよい。 X^2 は、その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が、該官能基から導かれる基もしくは単結合である。 X^3 は、2〜20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基であり、 X^3 の一部は2〜20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基から導かれる基であってもよい。 m は3〜200の整数、 n は0〜200の整数、 k は0〜200の整数である。)

一般式(2):

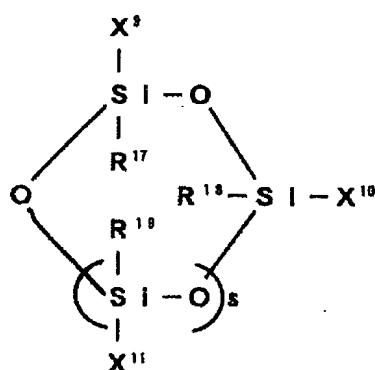
[化2]



(式中、 $R^9 \sim R^{16}$ は、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違してもよい。 $X^5 \sim X^8$ は、その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が該官能基から導かれる基または単結合である。)

一般式(3):

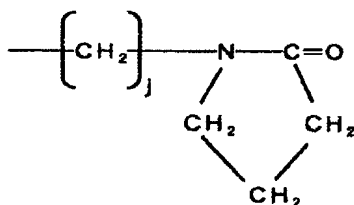
[化3]



(式中、 $R^{17} \sim R^{19}$ は、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基であり、これらは互いに同一であっても相違してもよい。 $X^9 \sim X^{11}$ は、その一部が活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であって、残部が該官能基

から導かれる基または単結合である。sは1～18の整数である。)

- [2] 共役ジエン系ゴム(A)および共役ジエン系ゴム(B)を構成する重合体鎖が、共役ジエン単量体単位50～100重量%および芳香族ビニル単量体単位50～0重量%からなる請求項1に記載の共役ジエン系ゴム組成物。
- [3] 共役ジエン系ゴム(A)および共役ジエン系ゴム(B)の共役ジエン単量体単位中のビニル結合含有量が5～95量%である請求項1に記載の共役ジエン系ゴム組成物。
- [4] 一般式(1)において、 X^1 、 X^2 および X^4 を構成する活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基が、炭素数1～5のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4～12の基の中から選ばれる基である請求項1に記載の共役ジエン系ゴム組成物。
- [5] 一般式(1)において、 X^1 、 X^2 および X^4 を構成する活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基が、下記一般式(4)：



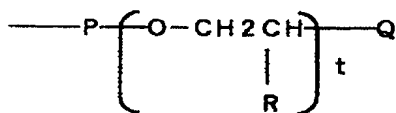
(式中、jは2～10の整数である。)で表される、2-ピロリドニル基を有する炭化水素基である請求項4に記載の共役ジエン系ゴム組成物。

- [6] 一般式(1)において、 X^1 、 X^2 および X^4 を構成する活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基が、下記一般式(5)：



(式中、Zは炭素数1～10のアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、Yはメチレン基、硫黄原子または酸素原子であり、Eはエポキシ基を有する炭素数2～10の炭化水素基である。)で表される、エポキシ基を有する炭素数4～12の基である請求項4に記載の共役ジエン系ゴム組成物。

- [7] 一般式(1)において、 X^3 を構成する2～20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基が、下記一般式(6)：



(式中、tは2～20の整数であり、Pは炭素数2～10のアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、Rは水素原子またはメチル基であり、Qは炭素数1～10のアルコキシル基またはアリーロキシ基であって、Qの一部は単結合であってもよい。)で表される基である請求項1に記載の共役ジエン系ゴム組成物。

- [8] 少なくとも4以上の共役ジエン系重合体鎖が一般式(1)、(2)、(3)で表されるポリオルガノシロキサンの少なくとも一種を介して結合された構造を有する共役ジエン系ゴムが、共役ジエン系ゴム(A)の2～90重量%を占める請求項1に記載の共役ジエン系ゴム組成物。
- [9] さらに、シリカおよびカーボンブラックの中から選ばれる少なくとも一種の充填剤を、共役ジエン系ゴム組成物中の共役ジエン系ゴム合計量100重量部にに基づき、5～150重量部含有する請求項1に記載の共役ジエン系ゴム組成物。
- [10] 充填剤として、シリカ、または、シリカとカーボンブラックの両者を含む請求項9に記載の共役ジエン系ゴム組成物。
- [11] さらに、ガラス転移温度が-120℃～200℃であり、かつ、重量平均分子量が1,000～3,000,000である重合体を、共役ジエン系ゴム組成物中の共役ジエン系ゴム合計量100重量部にに基づき、900重量部以下含有する請求項1に記載の共役ジエン系ゴム組成物。
- [12] 請求項1に記載の共役ジエン系ゴム組成物を製造する方法であって、不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖に、重合に使用した有機活性金属1モル当たり、0.001モルを超え、0.1モル未満の量の、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を有する一般式(1)、(2)、(3)で表されるポリオルガノシロサン[ただし、一般式(1)において、X¹およびX⁴は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応

する官能基であるか、または、炭素数1〜6のアルキル基もしくは炭素数6〜12のアリール基であり、 X^2 は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であり、 X^3 は、2〜20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基である。一般式(2)において、 X^5-X^8 は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基である。一般式(3)において、 X^9-X^{11} は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基である。]の中から選ばれる少なくとも一種を反応させた重量平均分子量が1,000〜3,000,000の共役ジエン系ゴム(A)の重合体溶液と、分子内に $>C=O$ 基、 $>C=S$ 基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシ基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物と反応した重量平均分子量が1,000〜3,000,000の共役ジエン系ゴム(B)の重合体溶液とを混合し、次いで、混合液から溶媒を分離してゴムを回収することを特徴とする共役ジエン系ゴム組成物の製造方法。

- [13] 請求項1に記載の共役ジエン系ゴム組成物を製造する方法であって、不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖の5〜95重量%に、分子内に $>C=O$ 基、 $>C=S$ 基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシ基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物を反応せしめ、次いで、残部の活性共役ジエン系重合体鎖の10〜100重量%に、残部の有機活性金属1モル当たり、0.001モルを超え、0.1モル未満の量の、該活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応しうる官能基を有する一般式(1)、(2)、(3)で表されるポリオルガノシロキサン[ただし、一般式(1)において、 X^1 および X^4 は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であるか、または、炭素数1〜6のアルキル基もしくは炭素数6〜12のアリール基であり、 X^2 は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基であり、 X^3 は、2〜20のアルキレングリコールの繰返し単位を含有する基である。一般式(2)において、 X^5-X^8 は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基である。一般式(3)において、 X^9-X^{11} は、活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基である。]の中から選ばれる少なくとも

一種を反応させることを特徴とする共役ジエン系ゴム組成物の製造方法。

- [14] 一般式(1)で表されるポリオルガノシロキサンであって、一般式(1)の X^1 、 X^2 および X^4 を構成する活性共役ジエン系重合体鎖末端の活性金属と反応する官能基が、炭素数1〜5のアルコキシル基、2-ピロリドニル基を含有する炭化水素基、およびエポキシ基を含有する炭素数4〜12の基の中から選ばれる基であるポリオルガノシロキサンを用いる請求項12または13に記載の共役ジエン系ゴム組成物の製造方法。
- [15] 重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖が、共役ジエン単量体、または、共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体の両者を有機活性金属を用い、かつ、極性化合物の共存下に重合して得られたものである請求項12または13に記載の共役ジエン系ゴム組成物の製造方法。
- [16] 共役ジエン系ゴム(A)100重量部あたりシリカを0〜150重量部充填したゴム組成物と、共役ジエン系ゴム(B)100重量部あたりカーボンブラックを0〜150重量部充填したゴム組成物とを混合することを特徴とする請求項9に記載の共役ジエン系ゴム組成物の製造方法。
- [17] 請求項1に記載の共役ジエン系ゴム組成物を架橋してなるゴム架橋物。
- [18] タイヤである請求項17に記載のゴム架橋物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L9/00, C08G77/442, C08G81/02, C08K3/04, C08K3/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G77/442, C08G81/02, C08L9/00-21/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-2004 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | US 5929149 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.), 27 July, 1999 (27.07.99), Claims 1 to 5 & JP 10-176080 A Claims 1 to 3 & EP 849333 A1 | 1-18 |
| P,A | WO 03/102053 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 11 December, 2003 (11.12.03), Claims 1 to 18 (Family: none) | 1-18 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07. October, 2004 (07.10.04)Date of mailing of the international search report
26 October, 2004 (26.10.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 9/00、C08G 77/442、C08G 81/02、C08K 3/04、C08K 3/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 77/442、C08G 81/02、C08L 9/00-21/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | US 5929149 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 1999. 07. 27、請求項1-5 & JP 10-176080 A、【請求項1】-【請求項3】 & EP 849333 A1 | 1-18 |
| PA | WO 03/102053 A1 (日本ゼオン株式会社) 2003. 12. 11、請求項1-18 (ファミリーなし) | 1-18 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 10. 2004

国際調査報告の発送日

26.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY (Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44bis)

| | | |
|--|---|---|
| Applicant's or agent's file reference NA-1984-PC | FOR FURTHER ACTION | See item 4 below |
| International application No. PCT/JP2004/012660 | International filing date (<i>day/month/year</i>) 01 September 2004 (01.09.2004) | Priority date (<i>day/month/year</i>) 01 September 2003 (01.09.2003) |
| International Patent Classification (8th edition unless older edition indicated) See relevant information in Form PCT/ISA/237 | | |
| Applicant ZEON CORPORATION | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|---|---|-----------|---------------------|--------------------------|------------|----------|--------------------------|-------------|--|--------------------------|------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------|---|-------------------------------------|------------|-------------------------|--------------------------|-------------|--|--------------------------|--------------|---|
| 1. | This international preliminary report on patentability (Chapter I) is issued by the International Bureau on behalf of the International Searching Authority under Rule 44 bis.1(a). | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2. | This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet. In the attached sheets, any reference to the written opinion of the International Searching Authority should be read as a reference to the international preliminary report on patentability (Chapter I) instead. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3. | <p>This report contains indications relating to the following items:</p> <table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 10%; text-align: center;"><input checked="" type="checkbox"/></td> <td style="width: 30%;">Box No. I</td> <td style="width: 60%;">Basis of the report</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. II</td> <td>Priority</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. III</td> <td>Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. IV</td> <td>Lack of unity of invention</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>Box No. V</td> <td>Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>Box No. VI</td> <td>Certain documents cited</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. VII</td> <td>Certain defects in the international application</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. VIII</td> <td>Certain observations on the international application</td> </tr> </table> | <input checked="" type="checkbox"/> | Box No. I | Basis of the report | <input type="checkbox"/> | Box No. II | Priority | <input type="checkbox"/> | Box No. III | Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability | <input type="checkbox"/> | Box No. IV | Lack of unity of invention | <input checked="" type="checkbox"/> | Box No. V | Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement | <input checked="" type="checkbox"/> | Box No. VI | Certain documents cited | <input type="checkbox"/> | Box No. VII | Certain defects in the international application | <input type="checkbox"/> | Box No. VIII | Certain observations on the international application |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Box No. I | Basis of the report | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input type="checkbox"/> | Box No. II | Priority | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input type="checkbox"/> | Box No. III | Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input type="checkbox"/> | Box No. IV | Lack of unity of invention | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Box No. V | Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Box No. VI | Certain documents cited | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input type="checkbox"/> | Box No. VII | Certain defects in the international application | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input type="checkbox"/> | Box No. VIII | Certain observations on the international application | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4. | The International Bureau will communicate this report to designated Offices in accordance with Rules 44bis.3(c) and 93bis.1 but not, except where the applicant makes an express request under Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority date (Rule 44bis .2). | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | | | | |
|---|--|--|---|--------------------------------|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 740 14 35 | <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 5px;">Date of issuance of this report 20 June 2006 (20.06.2006)</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">Masashi Honda</div></td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Telephone No. +41 22 338 70 10</td> </tr> </table> | Date of issuance of this report 20 June 2006 (20.06.2006) | Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">Masashi Honda</div> | Telephone No. +41 22 338 70 10 |
| Date of issuance of this report 20 June 2006 (20.06.2006) | | | | |
| Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">Masashi Honda</div> | | | | |
| Telephone No. +41 22 338 70 10 | | | | |

PATENT COOPERATION TREATY

TRANSLATION

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43bis.1)

To:

Date of mailing
(day/month/year)

Applicant's or agent's file reference

NA-1984-PC

FOR FURTHER ACTION

See paragraph 2 below

International application No.

PCT/JP2004/012660

International filing date (day/month/year)

01.09.2004

Priority date (day/month/year)

01.09.2003

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC

Applicant

ZEON CORPORATION

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☒ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. **FURTHER ACTION**

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA/JP

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.

PCT/JP2004/012660

Box No. I

Basis of this opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
- ☐ This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 12.3 and 23.1(b)).
2. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
- a. type of material
- ☐ a sequence listing
- ☐ table(s) related to the sequence listing
- b. format of material
- ☐ in written format
- ☐ in computer readable form
- c. time of filing/furnishing
- ☐ contained in the international application as filed.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table(s) relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.

PCT/JP2004/012660

| Box No. V | Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement | | |
|--------------------------------|---|-------------|-----|
| 1. Statement | | | |
| | Novelty (N) | claims 1-18 | YES |
| | | claims | NO |
| | Inventive step (IS) | claims 1-18 | YES |
| | | claims | NO |
| | Industrial applicability (IA) | claims 1-18 | YES |
| | | claims | NO |
| 2. Citations and explanations: | <p>Document 1: US 5929149 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 27 July 1999</p> <p>Claims 1-11</p> <p>The inventions described in claims 1-11 appear to involve an inventive step over document 1 cited in the ISR.</p> <p>Document 1 does not describe a conjugated diene rubber composition comprising a conjugated diene rubber (A) having a structure composed of three or more conjugated diene polymer chains bonded to each other through at least one specific polyorganosiloxane and a conjugated diene rubber (B) reacted with a compound having in the molecule at least one functional group selected from the group consisting of $>C=O$, $>C=S$, amino, imino, epoxy, pyridyl, alkoxyl and halogeno, while the invention of this application thereby achieves the advantageous effect of excellent processability when blended with silica.</p> <p>Claims 12 and 14-16</p> <p>The inventions described in claims 12 and 14-16 appear to involve an inventive step over document 1 cited in the ISR.</p> <p>Document 1 does not describe mixing a polymer solution of conjugated diene rubber (A) with a polymer solution of conjugated diene rubber (B) and then separating the solvent from the mixture to collect rubber, while the invention of this application thereby achieves the advantageous effect of enabling the manufacture of a conjugated diene rubber composition exhibiting excellent processability when blended with silica.</p> <p>Claims 13 and 14-16</p> <p>The inventions described in claims 13 and 14-16 appear to involve an inventive step over document 1 cited in the ISR.</p> <p>Document 1 does not describe reacting a compound having in the molecule at least one functional group selected from the group consisting of $>C=O$, $>C=S$, amino, imino, epoxy, pyridyl, alkoxyl and halogeno in an inactive solvent with 5-95% by</p> | | |

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/JP2004/012660

Box No. VI Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 43bis.1 and 70.10)

| Application No. Patent No. | Publication date (day/month/year) | Filing date (day/month/year) | Priority date (valid claim) (day/month/year) |
|-------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|---|
| WO 03/102053 A1 [EA] | 11.12.2003 | 02.06.2003 | 31.05.2002 |

2. Non-written disclosures (Rule 43bis.1 and 70.9)

| Kind of non-written disclosure | Date of non-written disclosure (day/month/year) | Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year) |
|--------------------------------|--|---|
|--------------------------------|--|---|

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/JP2004/012660

Supplemental Box

In case the space in any of the preceding boxes is not sufficient.

Continuation of: BOX V

weight of an active conjugated diene polymer chain which has an active metal at the polymer chain termini and which is obtained by polymerizing a conjugated diene monomer or a conjugated diene monomer and an aromatic vinyl monomer using an organic active metal, and then reacting a specific polyorganosiloxane with 10-100% by weight of the residual active conjugated diene polymer chain, while the invention of this application thereby achieves the advantageous effect of enabling the manufacture of a conjugated diene rubber composition exhibiting excellent processability when blended with silica.

Claims 17 and 18

The inventions described in claims 17 and 18 appear to involve an inventive step over document 1 cited in the ISR.

Document 1 does not describe a crosslinked rubber obtained by crosslinking a conjugated diene rubber composition comprising conjugated diene rubber (A) and conjugated diene rubber (B), while the invention of this application thereby achieves the advantageous effects of excellent prevention of heat build-up, wet grip properties and wear resistance.

PATENT COOPERATION TREATY

TRANSLATION

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43bis.1)

To:

Date of mailing
(day/month/year)

Applicant's or agent's file reference

NA-1984-PC

FOR FURTHER ACTION

See paragraph 2 below

International application No.

PCT/JP2004/012660

International filing date (day/month/year)

01.09.2004

Priority date (day/month/year)

01.09.2003

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC

Applicant

ZEON CORPORATION

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- | | | |
|-------------------------------------|--------------|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> | Box No. I | Basis of the opinion |
| <input type="checkbox"/> | Box No. II | Priority |
| <input type="checkbox"/> | Box No. III | Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability |
| <input type="checkbox"/> | Box No. IV | Lack of unity of invention |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Box No. V | Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Box No. VI | Certain documents cited |
| <input type="checkbox"/> | Box No. VII | Certain defects in the international application |
| <input type="checkbox"/> | Box No. VIII | Certain observations on the international application |

2. **FURTHER ACTION**

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA/JP

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/JP2004/012660

Box No. I

Basis of this opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
☐ This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language
_____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 12.3 and 23.1(b)).
2. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material
☐ a sequence listing
☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material
☐ in written format
☐ in computer readable form
 - c. time of filing/furnishing
☐ contained in the international application as filed.
☐ filed together with the international application in computer readable form.
☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table(s) relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.

PCT/JP2004/012660

| Box No. V | Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement | | |
|-----------|---|-------------|-----|
| 1. | Statement | | |
| | Novelty (N) | claims 1-18 | YES |
| | | claims | NO |
| | Inventive step (IS) | claims 1-18 | YES |
| | | claims | NO |
| | Industrial applicability (IA) | claims 1-18 | YES |
| | | claims | NO |
| 2. | Citations and explanations: | | |
| | <p>Document 1: US 5929149 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 27 July 1999</p> <p>Claims 1-11</p> <p>The inventions described in claims 1-11 appear to involve an inventive step over document 1 cited in the ISR.</p> <p>Document 1 does not describe a conjugated diene rubber composition comprising a conjugated diene rubber (A) having a structure composed of three or more conjugated diene polymer chains bonded to each other through at least one specific polyorganosiloxane and a conjugated diene rubber (B) reacted with a compound having in the molecule at least one functional group selected from the group consisting of $>C=O$, $>C=S$, amino, imino, epoxy, pyridyl, alkoxyl and halogeno, while the invention of this application thereby achieves the advantageous effect of excellent processability when blended with silica.</p> <p>Claims 12 and 14-16</p> <p>The inventions described in claims 12 and 14-16 appear to involve an inventive step over document 1 cited in the ISR.</p> <p>Document 1 does not describe mixing a polymer solution of conjugated diene rubber (A) with a polymer solution of conjugated diene rubber (B) and then separating the solvent from the mixture to collect rubber, while the invention of this application thereby achieves the advantageous effect of enabling the manufacture of a conjugated diene rubber composition exhibiting excellent processability when blended with silica.</p> <p>Claims 13 and 14-16</p> <p>The inventions described in claims 13 and 14-16 appear to involve an inventive step over document 1 cited in the ISR.</p> <p>Document 1 does not describe reacting a compound having in the molecule at least one functional group selected from the group consisting of $>C=O$, $>C=S$, amino, imino, epoxy, pyridyl, alkoxyl and halogeno in an inactive solvent with 5-95% by</p> | | |

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/JP2004/012660

Box No. VI Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 43bis.1 and 70.10)

| Application No. Patent No. | Publication date (day/month/year) | Filing date (day/month/year) | Priority date (valid claim) (day/month/year) |
|-------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|---|
| WO 03/102053 A1 [EA] | 11.12.2003 | 02.06.2003 | 31.05.2002 |

2. Non-written disclosures (Rule 43bis.1 and 70.9)

| Kind of non-written disclosure | Date of non-written disclosure (day/month/year) | Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year) |
|--------------------------------|--|---|
|--------------------------------|--|---|

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/JP2004/012660

Supplemental Box

In case the space in any of the preceding boxes is not sufficient.

Continuation of: BOX V

weight of an active conjugated diene polymer chain which has an active metal at the polymer chain termini and which is obtained by polymerizing a conjugated diene monomer or a conjugated diene monomer and an aromatic vinyl monomer using an organic active metal, and then reacting a specific polyorganosiloxane with 10-100% by weight of the residual active conjugated diene polymer chain, while the invention of this application thereby achieves the advantageous effect of enabling the manufacture of a conjugated diene rubber composition exhibiting excellent processability when blended with silica.

Claims 17 and 18

The inventions described in claims 17 and 18 appear to involve an inventive step over document 1 cited in the ISR.

Document 1 does not describe a crosslinked rubber obtained by crosslinking a conjugated diene rubber composition comprising conjugated diene rubber (A) and conjugated diene rubber (B), while the invention of this application thereby achieves the advantageous effects of excellent prevention of heat build-up, wet grip properties and wear resistance.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44bis)

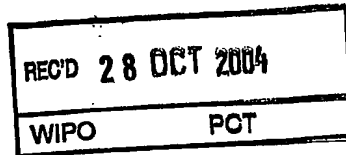
| | | |
|--|---|---|
| Applicant's or agent's file reference NA-1984-PC | FOR FURTHER ACTION | See item 4 below |
| International application No. PCT/JP2004/012660 | International filing date (<i>day/month/year</i>) 01 September 2004 (01.09.2004) | Priority date (<i>day/month/year</i>) 01 September 2003 (01.09.2003) |
| International Patent Classification (8th edition unless older edition indicated) See relevant information in Form PCT/ISA/237 | | |
| Applicant ZEON CORPORATION | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|---|---|-----------|---------------------|--------------------------|------------|----------|--------------------------|-------------|--|--------------------------|------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------|---|-------------------------------------|------------|-------------------------|--------------------------|-------------|--|--------------------------|--------------|---|
| 1. | This international preliminary report on patentability (Chapter I) is issued by the International Bureau on behalf of the International Searching Authority under Rule 44 bis.1(a). | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2. | This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet. In the attached sheets, any reference to the written opinion of the International Searching Authority should be read as a reference to the international preliminary report on patentability (Chapter I) instead. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3. | <p>This report contains indications relating to the following items:</p> <table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 10%; text-align: center;"><input checked="" type="checkbox"/></td> <td style="width: 30%;">Box No. I</td> <td style="width: 60%;">Basis of the report</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. II</td> <td>Priority</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. III</td> <td>Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. IV</td> <td>Lack of unity of invention</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>Box No. V</td> <td>Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input checked="" type="checkbox"/></td> <td>Box No. VI</td> <td>Certain documents cited</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. VII</td> <td>Certain defects in the international application</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td>Box No. VIII</td> <td>Certain observations on the international application</td> </tr> </table> | <input checked="" type="checkbox"/> | Box No. I | Basis of the report | <input type="checkbox"/> | Box No. II | Priority | <input type="checkbox"/> | Box No. III | Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability | <input type="checkbox"/> | Box No. IV | Lack of unity of invention | <input checked="" type="checkbox"/> | Box No. V | Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement | <input checked="" type="checkbox"/> | Box No. VI | Certain documents cited | <input type="checkbox"/> | Box No. VII | Certain defects in the international application | <input type="checkbox"/> | Box No. VIII | Certain observations on the international application |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Box No. I | Basis of the report | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input type="checkbox"/> | Box No. II | Priority | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input type="checkbox"/> | Box No. III | Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input type="checkbox"/> | Box No. IV | Lack of unity of invention | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Box No. V | Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Box No. VI | Certain documents cited | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input type="checkbox"/> | Box No. VII | Certain defects in the international application | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input type="checkbox"/> | Box No. VIII | Certain observations on the international application | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4. | The International Bureau will communicate this report to designated Offices in accordance with Rules 44bis.3(c) and 93bis.1 but not, except where the applicant makes an express request under Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority date (Rule 44bis .2). | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | | | | |
|---|---|---|---|--------------------------------|
| The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 740 14 35 | <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 5px;">Date of issuance of this report 02 March 2006 (02.03.2006)</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Authorized officer Masashi Honda</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Telephone No. +41 22 338 70 10</td> </tr> </table> | Date of issuance of this report 02 March 2006 (02.03.2006) | Authorized officer Masashi Honda | Telephone No. +41 22 338 70 10 |
| Date of issuance of this report 02 March 2006 (02.03.2006) | | | | |
| Authorized officer Masashi Honda | | | | |
| Telephone No. +41 22 338 70 10 | | | | |

発信人 日本国特許庁 (国際調査機関)

特許協力条約



出願人代理人

内田 幸男

様

あて名

〒 105-0014

東京都港区芝二丁目5番10号

サニーポート芝1005 内田特許事務所

PCT
国際調査機関の見解書
(法施行規則第40条の2)
[PCT規則43の2.1]

発送日
(日.月.年)

26.10.2004

出願人又は代理人
の書類記号

NA-1984-PC

今後の手続きについては、下記2を参照すること。

国際出願番号

PCT/JP2004/012660

国際出願日

(日.月.年) 01.09.2004

優先日

(日.月.年) 01.09.2003

国際特許分類 (IPC) Int. C1' C08L 9/00、C08G 77/442、C08G 81/02、
C08K 3/04、C08K 3/36

出願人 (氏名又は名称)

日本ゼオン株式会社

1. この見解書は次の内容を含む。

- ☒ 第I欄 見解の基礎
- ☐ 第II欄 優先権
- ☐ 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解の不作成
- ☐ 第IV欄 発明の単一性の欠如
- ☒ 第V欄 PCT規則43の2.1(a)(i)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- ☒ 第VI欄 ある種の引用文献
- ☐ 第VII欄 国際出願の不備
- ☐ 第VIII欄 国際出願に対する意見

2. 今後の手続き

国際予備審査の請求がされた場合は、出願人がこの国際調査機関とは異なる国際予備審査機関を選択し、かつ、その国際予備審査機関がPCT規則66.1の2(b)の規定に基づいて国際調査機関の見解書を国際予備審査機関の見解書とみなさない旨を国際事務局に通知していた場合を除いて、この見解書は国際予備審査機関の最初の見解書とみなされる。

この見解書が上記のように国際予備審査機関の見解書とみなされる場合、様式PCT/ISA/220を送付した日から3月又は優先日から22月のうちいずれか遅く満了する期限が経過するまでに、出願人は国際予備審査機関に、適当な場合は補正書とともに、答弁書を提出することができる。

さらなる選択肢は、様式PCT/ISA/220を参照すること。

3. さらなる詳細は、様式PCT/ISA/220の備考を参照すること。

見解書を作成した日

07.10.2004

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

様式PCT/ISA/237 (表紙) (2004年1月)

第I欄 見解の基礎

1. この見解書は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎として作成された。

- ☐ この見解書は、_____語による翻訳文を基礎として作成した。
それは国際調査のために提出されたPCT規則12.3及び23.1(b)にいう翻訳文の言語である。

2. この国際出願で開示されかつ請求の範囲に係る発明に不可欠なヌクレオチド又はアミノ酸配列に関して、以下に基づき見解書を作成した。

- a. タイプ ☐ 配列表
☐ 配列表に関連するテーブル
- b. フォーマット ☐ 書面
☐ コンピュータ読み取り可能な形式
- c. 提出時期 ☐ 出願時の国際出願に含まれる
☐ この国際出願と共にコンピュータ読み取り可能な形式により提出された
☐ 出願後に、調査のために、この国際調査機関に提出された

3. ☐ さらに、配列表又は配列表に関連するテーブルを提出した場合に、出願後に提出した配列若しくは追加して提出した配列が出願時に提出した配列と同一である旨、又は、出願時の開示を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

4. 補足意見：

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についてのPCT規則43の2.1(a)(i)に定める見解、
それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 1-18

請求の範囲

有
無

進歩性 (IS)

請求の範囲 1-18

請求の範囲

有
無

産業上の利用可能性 (IA)

請求の範囲 1-18

請求の範囲

有
無

2. 文献及び説明

文献1: US 5929149 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.)
1999. 07. 27

請求の範囲1-11

請求の範囲1-11に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1に対して進歩性を有する。

文献1には、共役ジエン系ゴム組成物が、少なくとも3以上の共役ジエン系重合体鎖が特定のポリオルガノシロキサン of 少なくとも一種を介して結合された構造を有している共役ジエン系ゴム (A)、及び、分子内に $>C=O$ 基、 $>C=S$ 基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシル基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物と反応した共役ジエン系ゴム (B) を含んでなるものであることが記載されておらず、一方、本願発明はそれにより、シリカを配合したときに優れた加工性を示すものであるという有利な効果を発揮する。

請求の範囲12及び14-16

請求の範囲12及び14-16に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1に対して進歩性を有する。

文献1には、共役ジエン系ゴム (A) の重合体溶液と共役ジエン系ゴム (B) の重合体溶液とを混合し、次いで、混合液から溶媒を分離してゴムを回収することが記載されておらず、一方、本願発明はそれにより、シリカを配合したときに優れた加工性を示す共役ジエン系ゴム組成物を製造することができるという有利な効果を発揮する。

請求の範囲13及び14-16

請求の範囲13及び14-16に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1に対して進歩性を有する。

文献1には、不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖の5~95重量%に、分子内に $>C=O$

第VI欄 ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書(P C T規則43の2.1及び70.10)

| 出願番号 特許番号 | 公知日 (日. 月. 年) | 出願日 (日. 月. 年) | 優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年) |
|-------------------------|------------------|------------------|------------------------------|
| WO 03/102053 A1 「EA」 | 11. 12. 2003 | 02. 06. 2003 | 31. 05. 2002 |

2. 書面による開示以外の開示(P C T規則43の2.1及び70.9)

| 書面による開示以外の開示の種類 | 書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年) | 書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年) |
|-----------------|------------------------------|--|
|-----------------|------------------------------|--|

補充欄

いずれかの欄の大きさが足りない場合

第 V 欄の続き

基、 $>C=S$ 基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、シリジル基、アルコキシル基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物を反応せしめ、次いで、残部の活性共役ジエン系重合体鎖の10～100重量%に、特定のポリオルガノシロキサンを反応させることが記載されておらず、一方、本願発明はそれにより、シリカを配合したときに優れた加工性を示す共役ジエン系ゴム組成物を製造することができるという有利な効果を発揮する。

請求の範囲17及び18

請求の範囲17及び18に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1に対して進歩性を有する。

文献1には、ゴム架橋物が、共役ジエン系ゴム(A)及び共役ジエン系ゴム(B)を含んでなる共役ジエン系ゴム組成物を架橋してなるものであることが記載されておらず、一方、本願発明はそれにより、低発熱性、ウェットグリップ性及び耐摩耗性が優れるものであるという有利な効果を発揮する。

発信人 日本国特許庁 (国際調査機関)

特許協力条約

REC'D 28 OCT 2004

WIPO

PCT

出願人代理人

内田 幸男

様

あて名

〒 105-0014

東京都港区芝二丁目5番10号

サニーポート芝1005 内田特許事務所

PCT

国際調査機関の見解書

(法施行規則第40条の2)

[PCT規則43の2.1]

発送日

(日.月.年)

26.10.2004

出願人又は代理人
の書類記号

NA-1984-PC

今後の手続きについては、下記2を参照すること。

国際出願番号

PCT/J P 2004/012660

国際出願日

(日.月.年) 01.09.2004

優先日

(日.月.年) 01.09.2003

国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C08L 9/00, C08G 77/442, C08G 81/02, C08K 3/04, C08K 3/36

出願人 (氏名又は名称)

日本ゼオン株式会社

1. この見解書は次の内容を含む。

☒ 第I欄 見解の基礎

☐ 第II欄 優先権

☐ 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解の不作成

☐ 第IV欄 発明の単一性の欠如

☒ 第V欄 PCT規則43の2.1(a)(i)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明

☒ 第VI欄 ある種の引用文献

☐ 第VII欄 国際出願の不備

☐ 第VIII欄 国際出願に対する意見

2. 今後の手続き

国際予備審査の請求がされた場合は、出願人がこの国際調査機関とは異なる国際予備審査機関を選択し、かつ、その国際予備審査機関がPCT規則66.1の2(b)の規定に基づいて国際調査機関の見解書を国際予備審査機関の見解書とみなさない旨を国際事務局に通知していた場合を除いて、この見解書は国際予備審査機関の最初の見解書とみなされる。

この見解書が上記のように国際予備審査機関の見解書とみなされる場合、様式PCT/ISA/220を送付した日から3月又は優先日から22月のうちいずれか遅く満了する期限が経過するまでに、出願人は国際予備審査機関に、適当な場合は補正書とともに、答弁書を提出することができる。

さらなる選択肢は、様式PCT/ISA/220を参照すること。

3. さらなる詳細は、様式PCT/ISA/220の備考を参照すること。

見解書を作成した日

07.10.2004

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9 2 6 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

様式PCT/ISA/237 (表紙) (2004年1月)

第I欄 見解の基礎

1. この見解書は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎として作成された。

- ☐ この見解書は、_____語による翻訳文を基礎として作成した。
それは国際調査のために提出されたPCT規則12.3及び23.1(b)にいう翻訳文の言語である。

2. この国際出願で開示されかつ請求の範囲に係る発明に不可欠なヌクレオチド又はアミノ酸配列に関して、以下に基づき見解書を作成した。

- a. タイプ ☐ 配列表
☐ 配列表に関連するテーブル
- b. フォーマット ☐ 書面
☐ コンピュータ読み取り可能な形式
- c. 提出時期 ☐ 出願時の国際出願に含まれる
☐ この国際出願と共にコンピュータ読み取り可能な形式により提出された
☐ 出願後に、調査のために、この国際調査機関に提出された

3. ☐ さらに、配列表又は配列表に関連するテーブルを提出した場合に、出願後に提出した配列若しくは追加して提出した配列が出願時に提出した配列と同一である旨、又は、出願時の開示を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

4. 補足意見：

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についてのPCT規則43の2.1(a)(i)に定める見解、
それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

| | | | |
|----------------|-------|------|--------|
| 新規性 (N) | 請求の範囲 | 1-18 | 有 無 |
| | 請求の範囲 | | |
| 進歩性 (IS) | 請求の範囲 | 1-18 | 有 無 |
| | 請求の範囲 | | |
| 産業上の利用可能性 (IA) | 請求の範囲 | 1-18 | 有 無 |
| | 請求の範囲 | | |

2. 文献及び説明

文献1: US 5929149 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.)
1999. 07. 27

請求の範囲1-11

請求の範囲1-11に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1に対して進歩性を有する。

文献1には、共役ジエン系ゴム組成物が、少なくとも3以上の共役ジエン系重合体鎖が特定のポリオルガノシロキサンの少なくとも一種を介して結合された構造を有している共役ジエン系ゴム(A)、及び、分子内に $>C=O$ 基、 $>C=S$ 基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、ピリジル基、アルコキシル基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物と反応した共役ジエン系ゴム(B)を含んでなるものであることが記載されておらず、一方、本願発明はそれにより、シリカを配合したときに優れた加工性を示すものであるという有利な効果を発揮する。

請求の範囲12及び14-16

請求の範囲12及び14-16に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1に対して進歩性を有する。

文献1には、共役ジエン系ゴム(A)の重合体溶液と共役ジエン系ゴム(B)の重合体溶液とを混合し、次いで、混合液から溶媒を分離してゴムを回収することが記載されておらず、一方、本願発明はそれにより、シリカを配合したときに優れた加工性を示す共役ジエン系ゴム組成物を製造することができるという有利な効果を発揮する。

請求の範囲13及び14-16

請求の範囲13及び14-16に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1に対して進歩性を有する。

文献1には、不活性溶媒中で、共役ジエン単量体または共役ジエン単量体および芳香族ビニル単量体を有機活性金属を用いて重合して得られた、重合体鎖末端に活性金属を有する活性共役ジエン系重合体鎖の5~95重量%に、分子内に $>C=O$

第VI欄 ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書(PCT規則43の2.1及び70.10)

| 出願番号 特許番号 | 公知日 (日. 月. 年) | 出願日 (日. 月. 年) | 優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年) |
|-------------------------|------------------|------------------|------------------------------|
| WO 03/102053 A1 「EA」 | 11. 12. 2003 | 02. 06. 2003 | 31. 05. 2002 |

2. 書面による開示以外の開示(PCT規則43の2.1及び70.9)

| 書面による開示以外の開示の種類 | 書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年) | 書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年) |
|-----------------|------------------------------|--|
|-----------------|------------------------------|--|

補充欄

いずれかの欄の大きさが足りない場合

第 V 欄の続き

基、 $>C=S$ 基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、シリル基、アルコキシル基、ハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基を有する化合物を反応せしめ、次いで、残部の活性共役ジエン系重合体鎖の10～100重量%に、特定のポリオルガノシロキサンを反応させることが記載されておらず、一方、本願発明はそれにより、シリカを配合したときに優れた加工性を示す共役ジエン系ゴム組成物を製造することができるという有利な効果を発揮する。

請求の範囲17及び18

請求の範囲17及び18に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1に対して進歩性を有する。

文献1には、ゴム架橋物が、共役ジエン系ゴム(A)及び共役ジエン系ゴム(B)を含んでなる共役ジエン系ゴム組成物を架橋してなるものであることが記載されておらず、一方、本願発明はそれにより、低発熱性、ウェットグリップ性及び耐摩耗性が優れるものであるという有利な効果を発揮する。